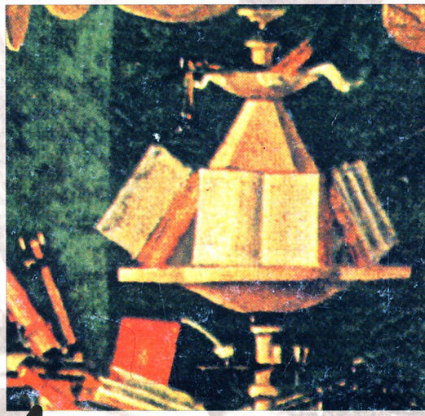
CHIMIE

Manual pentru clasa a 11-a

SANDA FĂTU / CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

C1



liceALL 2000

11

MANUALELE DE LICEU ALE EDITURII ALL EDUCATIONAL – OFERTA COMPLETĂ –

CLASA A IX-A

BIOLOGIE (B1, B2)
Ioana Arinis, Aurora Mihail, Ștefan-Viorel Costache

BIOLOGIE (B1, B2)
Maria-Ulpia Leu, Marietta Lesovici

BIOLOGIE (B1, B2)
Violeta Copil, Adelhaida Kerekeș, Elena Huțanu

BIOLOGIE (B1, B2)
(în limba maghiară) - Violeta Copil, Adelhaida Kerekeș, Elena Huțanu

CHIMIE (C1)
Luminița Vlădescu, Lina Chiru

CHIMIE (C1)
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David

CHIMIE (C2)
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David

EDUCAȚIE PLASTICĂ
Doina Marian, Nicolae Filoteanu

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE GENERALĂ
Colectiv de autori, coordonat de Rodica Ciamâu

FIZICĂ (F1)
Christopher Clark, Mircea Nistor, Mircea Rusu

FIZICĂ (F1)
Constantin Mantea

FIZICĂ (F2)
Constantin Mantea

GEOGRAFIE
Grigore Posea, Iuliana Armaș

INFORMATICĂ
Ion Gh. Roșca, Bogdan Ghilic-Micu, Marian Stoica, Radu Mârșanu, Anca Elena Voicu, Constantin Apostol, Cătălina Cocianu

TEHNOLOGIA INFORMAȚIEI. INFORMATICĂ – TEHNOLOGII ASISTATE DE CALCULATOR
Radu Mârșanu, Anca Elena Voicu

ISTORIE
Stelian Brezeanu

LIMBA GERMANĂ (L3)
(DEUTSCH INTERNATIONAL 1)
Jürgen Weigmann, Karl Heinz Bieler, Sylvie Schenk / Silvia Florea, Adriana Gheorghe

LIMBA LATINĂ
Daniela Văduva, I. Fischer

LIMBA ȘI LITERATURA ROMÂNĂ
Silviu Angelescu, Nicolae I. Nicolae, Emil Ionescu

LOGICĂ ȘI ARGUMENTARE
Petre Bieltz, Mircea Dumitru

MATEMATICĂ (M1, M2)
Paul Flondor, Octavian Stănășilă, Costel Chiteș

CLASA A X-A

BIOLOGIE (B1, B2)
Elena Huțanu, Mirela Iambor, Aurora Mihail

BIOLOGIE (B3)
Elena Huțanu, Mirela Iambor, Aurora Mihail

BIOLOGIE (B1, B2, B3)
Maria-Ulpia Leu, Marietta Lesovici

INFORMATICĂ
Rodica Pintea, Anca Elena Voicu

INFORMATICĂ
Ion Gh. Roșca, Luminița State, Bogdan Ghilic-Micu, Cătălina-Lucia Cocianu, Marian Stoica, Cristian Uscatu

INFORMATICĂ - TEHNOLOGII ASISTATE DE CALCULATOR
Tom Savu, Gabriela Savu

TEHNOLOGIA INFORMAȚIEI. INFORMATICĂ-TEHNOLOGII ASISTATE DE CALCULATOR
Anca Elena Voicu, Robert Aurelian Șova

CHIMIE (C1)
Luminița Vlădescu, Irinel Badea, Maria Nistor

CHIMIE (C1)
Marius Andruh, Lina Chiru, Lia Cojocaru, Maria Ivanov

CHIMIE (C1)
Sanda Fătu, Veronica David, Cornelia Grecescu

CHIMIE (C2)
Sanda Fătu, Veronica David, Cornelia Grecescu

CHIMIE (C3)
Sanda Fătu, Veronica David, Cornelia Grecescu

CHIMIE (C3)
Ion Baciu, George Loloiu, Daniela Bogdan

CHIMIE (C3)
Paraschiva Arsene, Cecilia Marinescu

CONTABILITATE
Violeta Isai, Gheorghe Negoescu

ECONOMIA ÎNTREPRINDERII
Vasile Dan, Ruxandra Isaic-Maniu, Daniela Mitran

ECONOMIE
Viorel Cornescu, Ion Bucur, Sica Stanciu, Cătălina Bonciu, Magdalena Platis

DESEN TEHNIC
Gabriela Lichiardopol, Adriana-Eugenia Ghiță, Viorel Ghiță

DREPT ȘI LEGISLAȚIE
Camelia Toader, Andreea Ciobanu, Andreea Răducanu

EDUCAȚIE MUZICALĂ
Elena Văcărescu, Gabriela Boțan
Lucia Crinela Gorgăneanu,

FIZICĂ (F1)
Andrei Petrescu, Adriana Ghiță, Alexandru Burcin

FIZICĂ (F1)
Andrei Belea, Adrian Dafinei, Octavian Duliu, Corneliu Apostol Stănescu

FIZICĂ (F1)
Constantin Mantea

FIZICĂ (F2)
Constantin Mantea

FIZICĂ (F3)
Constantin Mantea

GEOGRAFIE
Grigore Posea, Nicu I. Aur

ISTORIE
Constantin Vlad, Valentin Bâluțoiu

LIMBA GERMANĂ (L3)
(DEUTSCH INTERNATIONAL 2)
Jürgen Weigmann, Karl Heinz Bieler, Sylvie Schenk / Silvia Florea, Adriana Gheorghe

LIMBA ȘI LITERATURA LATINĂ
Cristiana Isopescu, Gheorghe Ceaușescu

LIMBA ȘI LITERATURA ROMÂNĂ
Silviu Angelescu, Nicolae I. Nicolae, Emil Ionescu

MATEMATICĂ (M1)
Ion Chești, Liviu Pârșan

MATEMATICĂ (M1)
Paul Flondor, Liliana Preoteasa, Octavian Stănășilă

MATEMATICĂ (M2)
Paul Flondor, Liliana Preoteasa, Octavian Stănășilă

SOLICITĂRI ȘI MĂSURĂRI TEHNICE
Mariana Constantin, Aurel Ciocîrlea-Vasilescu

CLASA A XI-A

BIOLOGIE (B1)
Ernst Bauer, Aurora Mihail

CHIMIE (C1)
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David

CHIMIE (C1)
George Loloiu, Ion Baciu, Daniela Bogdan

CHIMIE (C1)
Sorin Roșca, Iosif Schiketanz

CHIMIE (C2)
George Loloiu, Ion Baciu, Daniela Bogdan

CHIMIE (C3)
Paraschiva Arsene, Cecilia Marinescu

CHIMIE (C3)
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David

CHIMIE (C3)
Ion Baciu, George Loloiu, Daniela Bogdan

CONTABILITATE
Violeta Isai

ECONOMIE
Viorel Cornescu, Ion Bucur, Sica Stanciu, Cătălina Bonciu, Magdalena Platis

FIZICĂ (F1)
George Enescu

FIZICĂ (F1)
Constantin Mantea

FIZICĂ (F2, F3)
Constantin Mantea

GEOGRAFIE
Grigore Posea, Nicu Aur, Nadja Dida

INFORMATICĂ
Ion Gh. Roșca, Luminița State, Bogdan Ghilic-Micu, Cătălina-Lucia Cocianu, Marian Stoica

INFORMATICĂ – TEHNOLOGII ASISTATE DE CALCULATOR
Anca Elena Voicu, Robert Aurelian Șova

ISTORIE
Mihai Sorin Rădulescu, Constantin Buse

LIMBA GERMANĂ (L3)
(DEUTSCH INTERNATIONAL 3)
Jürgen Weigmann, Karl Heinz Bieler, Sylvie Schenk / Silvia Florea, Adriana Gheorghe

LIMBA ȘI LITERATURA LATINĂ
Cristiana Isopescu, Gheorghe Ceaușescu

LIMBA ȘI LITERATURA ROMÂNĂ
Silviu Angelescu, Dan Jilăveanu

MARKETING
Laurențiu Dan-Anghel, Tiberiu Dănețiu, Daniel Șerbănică, Răzvan Zaharia

MATEMATICĂ (M1)
Paul Flondor, Gheorghe Gussi, Octavian Stănășilă

MATEMATICĂ (M2)
Paul Flondor, Gheorghe Gussi, Octavian Stănășilă

SOCIOLOGIE
Maria Voinea, Carmen Bulzan

CLASA A XII-A

ISTORIE
Bogdan Teodorescu, Liviu Lazăr, Mihail Stamatescu, Ovidiu Bozgan

CHIMIE

Manual pentru clasa a 11-a

SANDA FĂTU / CORNELIA GRECESCU / VERONICA DAVID

C1

filiera teoretică / specializările: matematică-informatică, ştiinţe ale naturii;
filiera tehnologică / profil resurse naturale şi protecţia mediului / specializările: chimie industrială şi protecţia mediului, agricol, agromontan, veterinar.

liceALL 2000

Aprobat de Ministerul Educației și Cercetării cu Ordinul nr. 4144 din 18 iulie 2001.

CHIMIE. Manual pentru clasa a XI-a: C1

Sanda FĂTU, Cornelia GRECESCU, Veronica DAVID

Copyright © 2001 – **ALL EDUCATIONAL**

Toate drepturile asupra prezentei ediții aparțin Editurii **ALL EDUCATIONAL**.
Nici o parte din acest volum nu poate fi copiată fără permisiunea scrisă a editurii.
Drepturile de distribuție în străinătate aparțin în exclusivitate editurii.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
Fătu, Sanda
Chimie: manual pentru clasa a XI-a: C1 /
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David
București: **ALL EDUCATIONAL**, 2001
128 p.; il.; 26 cm – (Liceall 2000)
ISBN 973-684-405-6

I. Grecescu, Cornelia
II. David, Veronica

54(075.35)

Referenți: prof. dr. ing. **Cornel Tărăbășanu**
prof. gr. I **Maria Stoica**
prof. gr. I **Anghel-Radu Stoica**

Redactor: ing. **Mariana Cărbunar**
Design: **Florian Bulmez**
Coperta colecției: **Stelian Stanciu**
Ilustrația copertei: **Carpaccio,** *Întâmplări cu Sf. Ieronim: Viziunea Sf. Augustin*
Tehnoredactare: **Florian Bulmez**
Ilustrații: **Florian Bulmez**

Editura **ALL EDUCATIONAL**: Bd Timișoara, nr. 58, sect.6, 76548 – București
Tel: 402 26 00
Fax: 402 26 10
Distribuție: Tel. 402 26 20; 402 26 34
Comenzi la: comenzi@all.ro
URL http: //www.all.ro

În prezenta ediție sunt folosite elemente grafice și fotografii din publicații ce nu aparțin editurii. ALL EDUCATIONAL nu a reușit să contacteze deținătorii de copyright, dar va achita la cerere proprietarilor de drept costurile de reproducere.

Marea frumusețe a științei este că pătrunderea, într-un grad mai mare sau mai mic, în adâncurile ei deschide ușile unei și mai abundente cunoașteri, copleșind cu frumusețe și utilitate.

Michael Faraday

Cuvânt înainte

Chimia organică, mai mult decât oricare altă știință, are un rol aparte în viața noastră de toate zilele. În reacțiile care au loc în materia vie participă substanțe organice și este, practic, imposibil a înțelege transformările acestora fără cunoștințe de chimie organică.

Studiul chimiei organice, prin multitudinea cunoștințelor, necesită muncă, metodă și, din ce în ce mai mult, o anumită putere de abstracție pentru a realiza coerența existentă între compușii chimici, aparent foarte diferiți unii de alții, și reacțiile lor.

De aceea, elevii care încep studiul chimiei organice au nevoie de o muncă dirijată, respectiv, de o carte clară, interesantă, care să exprime simplu transformările esențiale. Aceasta înseamnă că fenomenele trebuie mai întâi înțelese și apoi învățate.

În această carte am abordat același mod de prezentare al cunoștințelor cu care v-ați familiarizat în anii anteriori, astfel încât acestea să fie cât mai accesibile și atractive. În prezentarea substanțelor organice, a structurii și a proprietăților lor am căutat să demonstrăm că studiul chimiei organice face apel la inteligență și imaginație și mai puțin la memorie. În același timp, pe parcursul întregului manual am urmărit să semnalăm rolul important al acestei științe în domeniile cele mai diverse și cele mai avansate: medicină, biochimie, farmacie etc.

Cuprins

Capitolul 1. Introducere în chimia organică

1.1. Introducere 6
1.2. Carbonul în natură 8
1.3. Identificarea carbonului 10
Analiza elementală calitativă (extindere) 13
1.4. Formule brute. Formule moleculare 14
1.5. Structura moleculelor compuşilor organici 17
Cifra de nesaturare (extindere) 20
1.6. Clasificarea compuşilor organici 21

Capitolul 2. Hidrocarburi

2.1. Clasificarea hidrocarburilor 26
2.2. Alcani 27
Metanul, CH_4 (Studiu de caz) 36
Cicloalcani (Lectură document) 37
2.3. Alchene 41
Etena, C_2H_4 (Studiu de caz) 51
Alcadiene (extindere) 54
2.4. Alchine 57
2.5. Hidrocarburi aromatice 67
Arene polinucleare cu nuclee condensate (extindere) 77
2.6. Petrolul, sursă de materie primă organică 81
2.7. Puterea calorică a combustibililor 83

Capitolul 3. Compuşi organici care conţin funcţiuni cu legături polare

3.1. Compuşi halogenaţi 86
3.2. Compuşi hidroxilici 95
Reacţii de eterificare şi esterificare (extindere) 107
3.3 Compuşi organici cu azot 111
Reacţia de diazotare (extindere) 118
Coloranţi (Lectură document) 119
Poluarea cu compuşi organici a aerului, a apei şi a solului 123
Test I 125
Test II 127

CAPITOLUL

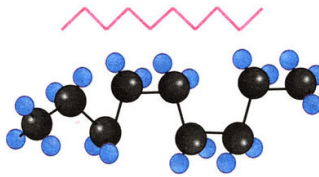
I

Introducere în chimia organică

Carbonul este un element cu proprietăți deosebite. Întreaga viață pe Pământ are la bază elementul carbon. Bogăția „chimiei carbonului" provine dintr-o proprietate caracteristică a acestuia, de a se uni cu el însuși, prin legături covalente, formând lanțuri de o diversitate practic infinită.

Obiectivul major al chimiei organice este de a stabili o relație între structura substanțelor și reacțiile pe care acestea le dau.

Indiferent cărei clase aparține o substanță organică, principiul care stă la baza studiului acesteia este același – structura unei molecule are întotdeauna o legătură directă cu tipul de reacții la care aceasta participă.



Obiective

- Să enumeri elemente organogene
- Să diferențiezi un compus organic de unul anorganic
- Să modelezi catene de atomi de carbon
- Să stabilești corespondența între tipul legăturilor covalente și natura catenelor
- Să stabilești formule brute, moleculare și structurale ale unor substanțe
- Să clasifici substanțele organice

Termeni și concepte

- Elemente organogene
- Catene de atomi de carbon
- Formule brute, moleculare, structurale
- Radicali
- Izomeri
- Carbon primar, secundar, terțiar

Această mașină de curse, cu performanțe tehnice remarcabile, este realizată dintr-un material pe bază de carbon mai rezistent decât oțelul.

J. Berzelius (1779-1848) chimist suedez, propune în anul 1809, termenul de chimie organică. El introduce teoria forței vitale.

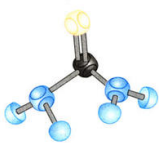
Până la mijlocul secolului al XVII-lea chimia studia nediferențiat atât compuși de origine vegetală sau minerală cât și compuși de origine animală. În acea perioadă, chimiștii încep să clasifice substanțele, în funcție de proveniența lor, în compuși minerali și compuși organici, fapt care a determinat împărțirea chimiei în două ramuri:

- chimia anorganică sau chimia minerală care studiază substanțele de origine minerală și derivații lor (substanțe separate din regnul mineral: sol, subsol, atmosferă);
- chimia organică care studiază substanțele sintetizate de plante sau animale (grăsimi, alcool, uree etc.).

Numeroase substanțe organice se cunoșteau și se utilizau încă din Antichitate, dar compoziția acestora a putut fi stabilită pe baza lucrărilor savantului francez *Lavoisier*, care a observat că, prin ardere, acestea formează dioxid de carbon și apă. Se demonstrează astfel că substanțele organice conțin carbon și hidrogen, alături de care, pot exista și alte elemente, în principal, oxigen și azot.

Termenul de *„chimie organică"* este utilizat, pentru prima oară, într-un tratat de chimie, de savantul suedez *Jakob Berzelius*, care clasifica substanțele în organice și anorganice, în funcție de proveniența lor.

Berzelius fundamentează această clasificare pe idei filozofice, pornind de la teoria că, în natura vie, substanțele sunt supuse altor legi decât în natura lipsită de viață. Astfel, el credea că substanțele anorganice se pot sintetiza în laborator prin metode chimice, în timp ce substanțele organice se obțin numai în organismele vii, cu ajutorul „forței vitale".



Ureea, substanță secretată de organismele vii, a fost separată pentru prima oară, în anul 1773, de Rouelle.

Această idee a fost abandonată abia în anul 1828 în urma lucrărilor chimistului german *F. Wöhler,* care sintetizează ureea (substanță secretată de organismele vii, aproximativ 30 g/zi) din compuși minerali, cianatul de potasiu (KOCN) și sulfatul de amoniu, prin combinarea cărora urmărea obținerea cianatului de amoniu, NH_4OCN.

$$2KOCN + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4OCN + K_2SO_4$$

cianat de amoniu

Prin încălzirea soluției de cianat de amoniu și concentrarea ei prin evaporare, *Wöhler* obține o substanță cu aceeași formulă de compoziție ca și cianatul de amoniu (NH_4OCN), dar cu proprietăți total diferite.

$$NH_4OCN \xrightleftharpoons{100°C} \underset{H_2N}{\overset{H_2N}{\diagdown\!\!\diagup}}C=O$$

cianat de amoniu — uree

F. Wöhler (1800-1882), chimist german, care realizează prima sinteză a unei substanțe organice.

După această descoperire, sinteza organică s-a dezvoltat foarte mult. În momentul de față, în lume, la fiecare cinci minute se sintetizează un nou compus organic, astfel că majoritatea substanțelor organice cunoscute în prezent sunt produși de sinteză.

Chimia este o ştiinţă unitară. Cauza principală a menţinerii clasificării substanţelor în organice şi anorganice este legată de imposibilitatea omului de a asimila un material informaţional şi experimental atât de vast cât şi de existenţa unor deosebiri importante între cele două categorii de compuşi.

Compuşi organici

- conţin un număr foarte mare de atomi în moleculă (de la câţiva atomi până la milioane de atomi);
- sunt în general insolubili în apă şi electroliţi;
- au puncte de topire şi de fierbere relativ scăzute;
- se descompun uşor prin încălzire (un număr mic de substanţe organice rezistă la temperaturi mai mari de 500°C);
- multe dintre substanţele organice pot fi folosite drept combustibil;
- sunt formate, în general, prin legături covalente;
- dau reacţii lente şi de cele mai multe ori reversibile.

Compuşi anorganici

- în general, numărul de atomi din structura unui compus este mai mic decât 25;
- frecvent se dizolvă în apă şi sunt electroliţi;
- majoritatea substanţelor anorganice au puncte de topire şi de fierbere ridicate;
- au o mare stabilitate termică (unele substanţe anorganice rezistă până la 3500°C);
- rareori sunt combustibili;
- sunt formate atât prin legături ionice cât şi covalente;
- frecvent, dau reacţii rapide şi ireversibile.

Cu toate deosebirile dintre proprietăţile lor, atât substanţele anorganice cât şi cele organice respectă legile generale ale chimiei.

Termenul de chimie organică introdus de *Berzelius* (1808) a fost îmbogăţit de savantul german *Kekulé* (1851), care formulează următoarea definiţie: „Chimia organică este chimia compuşilor carbonului, naturali sau artificiali".

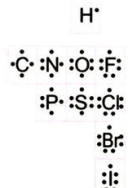
Această definiţie nu este pe deplin satisfăcătoare, deoarece carbonul, ca element, şi o serie de compuşi ai lui (oxizi, acid carbonic, carbonaţi, carburi metalice) sunt consideraţi substanţe anorganice.

Raţiunea care a stat la baza studierii unor compuşi ai carbonului în cadrul chimiei organice se datorează numărului mult mai mare de compuşi organici şi particularităţilor structurale ale acestora.

În substanţele organice, elementul carbon este combinat cu un număr mic de elemente: hidrogen, oxigen, azot, halogeni, sulf şi fosfor. Aceste elemente se numesc *elemente organogene*.

În majoritatea compuşilor organici alături de carbon se găseşte hidrogen.

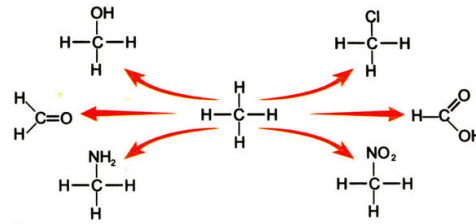
Numărul compuşilor organici care conţin hidrogen este aproximativ egal cu numărul total de compuşi organici; se cunosc numai 500-600 de compuşi organici fără hidrogen.



Elemente organogene.

Combinaţiile care conţin în structura lor numai atomi de carbon şi hidrogen se numesc hidrocarburi.

Hidrocarburile stau la baza clasificării tuturor compuşilor organici, deoarece toţi ceilalţi compuşi organici, care conţin şi alte elemente, pot deriva, teoretic (şi cel mai adesea practic), din înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi ai altor elemente organogene: oxigen, azot, sulf, fosfor şi halogeni.



În anul 1889, chimistul german *K. Schörlemmer* defineşte chimia organică astfel:

Chimia organică este acea parte a chimiei care se ocupă cu studiul hidrocarburilor şi al derivaţilor acestora.

Numărul compuşilor organici naturali şi de sinteză depăşeşte în prezent cifra de şapte milioane, în timp ce numărul compuşilor anorganici este de ordinul câtorva sute de mii.

Este de reţinut că nu poate fi trasată o graniţă netă între chimia organică şi celelalte ramuri ale chimiei, deoarece natura nu cunoaşte delimitări nete între fenomene.

REŢINE!

- Toate elementele organogene sunt nemetale.

Aminteşte-ţi!

- Carbonul există în trei stări alotrope: diamant, grafit şi fulerene.
- Cantităţi mari de carbon se găsesc în natură sub formă de săruri ale acidului carbonic (carbonaţi).
- În sol apar depozite de substanţe organice formate prin fermentaţie anaerobă: gaze naturale şi petrol.

1.2. Carbonul în natură

Carbonul, constituentul esenţial al materiei vii, se găseşte în patru mari rezervoare: atmosferă, hidrosferă (oceane), biosferă şi litosferă (roci şi sedimente carbonate, combustibili fosili).

Transformările pe care le suferă carbonul în natură sunt consecinţa următoarelor procese:

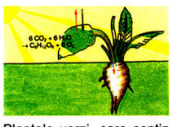
– fizico-chimice, între atmosferă şi oceane;

– biochimice, între atmosferă şi lumea vie.

Ca urmare a acestor transformări, un atom de carbon ieşit dintr-un anumit rezervor poate reveni în acelaşi loc în urma unui proces mai mult sau mai puţin complex. Toate procesele prin care carbonul trece din atmosferă în ocean şi apoi în corpurile plantelor şi animalelor reprezintă *circuitul carbonului în natură*.

Principalul „purtător" al carbonului în natură este dioxidul de carbon.

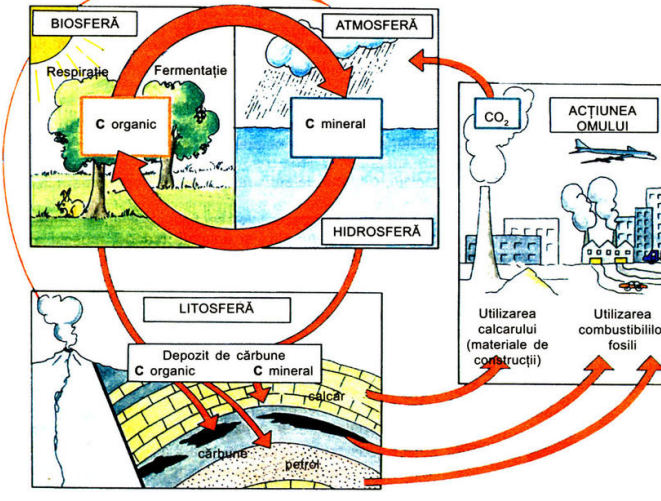
Plantele absorb CO_2 din atmosferă şi îl transformă în zaharide (glucoză, amidon, celuloză). Procesul este cunoscut sub numele de *fotosinteză*.



Plantele verzi, care conţin clorofilă, pot transforma „carbonul mineral" din CO_2 în „carbon organic".

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{clorofilă}]{\text{lumină}} \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2\uparrow$$

$$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\substack{\text{polizaharide}\\ \text{(amidon, celuloză, zahăr)}}}{(CH_2O)_n} + nO_2$$



Circuitul carbonului în natură.
Termenii: carbon mineral, carbon organic, se referă la prezența elementului carbon în compuși anorganici, respectiv, compuși organici.

Acest proces se numește *sinteză clorofiliană* și este o reacție endotermă. Energia necesară provine de la lumina soarelui, astfel că sinteza clorofiliană este o reacție fotochimică.

Până la începutul erei industriale, fluxul între diferitele rezervoare asigura o concentrație constantă a dioxidului de carbon în atmosferă. Ca urmare a activității umane din ultimele decenii, concentrația CO_2 a crescut foarte repede, în timp ce schimburile între atmosferă și celelalte rezervoare au rămas limitate.

Dioxidul de carbon este, în mare parte, responsabil de producerea efectului de seră. Variațiile naturale ale concentrației lui conduc la schimbări climaterice importante.

Intensificarea efectului de seră conduce la încălzirea planetei, ceea ce are consecințe dificil de evaluat în prezent.

În ultimele decenii, meteorologii au arătat că suprafața planetei s-a încălzit cu mai mult de 0,5°C. Faptul este confirmat de topirea ghețarilor și de apariția vegetației alpine în zonele până nu demult înghețate; multe ecosisteme sunt foarte sensibile la această variație a temperaturii.

Pentru un om sau un animal, 95% din carbonul organic conținut în alimente se transformă în carbon mineral (CO_2) și 5% servește în metabolismul organismului pentru a fabrica lipide, proteine și glucide.

Resurse naturale de carbon

➢ Lemnul, format în principal din celuloză, a fost utilizat de-a lungul timpului ca sursă de energie, în construcții etc. Din lemn se extrage celuloza, din care se obține hârtia, indispensabilă societății moderne, și fibrele textile artificiale.

➢ Bumbacul, lâna, mătasea naturală sunt substanțe pe bază de carbon, care se folosesc în industria textilă.

➢ Glucidele (glucoza, fructoza, zahărul) sunt conținute în plante, legume și fructe.

➢ Lipidele (substanțe grase), descompuse în timpul proceselor metabolice, furnizează „materia primă" biosintezei numeroaselor substanțe, ca de exemplu, steroizi (colesterol, hormoni etc.).

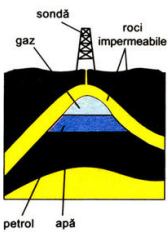
Lipidele reprezintă, pentru organism, o formă de stocare a energiei, fapt ce permite unor animale să hiberneaze.

➢ Proteinele, suportul material al vieții, sunt componentele esențiale ale celulelor. Proteinele se găsesc în plante (grâu, mazăre, cartofi, spanac etc.) și animale (sânge, mușchi etc.).

➢ Cantități mari de carbon se găsesc în depozite de cărbune, petrol și gaze naturale.

Acumularea în depozite a țițeiului se explică prin faptul că densitatea acestuia este mai mică decât a apei și a rocilor sedimentare. Petrolul are tendința de a se deplasa către suprafața solului, prin rocile poroase, acumulându-se în vecinătatea rocilor impermeabile.

În figura de mai jos este prezentată o secțiune a unui astfel de zăcământ. Adâncimea zăcămintelor este variabilă. În prezent, se forează la adâncimi din ce în ce mai mari pentru a exploata zăcămintele de petrol. Presiunea la care este supus acesta în zăcământ este mare, ceea ce face ca petrolul și gazele să erupă la suprafață atunci când stratul impermeabil este perforat.



Ramura industriei care se ocupă cu prelucrarea petrolului se numește petrochimie.

1.3. Identificarea carbonului

Carbonul din substanțele organice se identifică prin *piroliză* și *combustie*.

Prin piroliză se înțelege încălzirea unei substanțe în absența aerului, la o temperatură de peste 650°C.

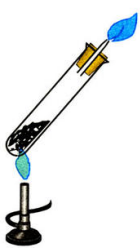
Experimentează și învață

Piroliza zahărului

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub efilat introdu zahăr pudră (v. figura alăturată). Vei observa că zahărul începe să se topească, se îngălbenește, se transformă în caramel, apoi se înnegrește.

Gazele care se degajă prin tubul efilat sunt combustibile și ard; la partea superioară a eprubetei vei observa formarea unor picături de apă.

La terminarea reacției, rămâne un reziduu negru și poros; acesta este carbonul din zahăr.



Piroliza zahărului.

Piroliza lemnului

Introdu câteva aşchii de lemn într-o eprubetă, ca în experienţa anterioară.

Încălzeşte puternic eprubeta. Vei constata formarea unor picături de apă pe pereţii eprubetei, degajarea unui fum format din particule de carbon şi gaze de combustie.

La terminarea reacţiei, în eprubetă rămâne un reziduu negru, care nu este altceva decât carbonul din celuloză.

Combustia motorinei.

Piroliza tutunului

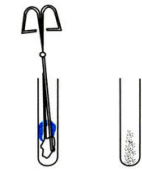
Tutunul poate fi pirolizat la fel ca zahărul şi lemnul. Prin piroliză se formează gudroane, produse care sunt cancerigene (un fumător îşi „umple" plămânii cu aceste produse).

La piroliza substanţelor organice rămâne un reziduu negru, care pune în evidenţă prezenţa carbonului în structura acestora.

Combustia alcoolului etilic

Fixează un tampon de vată îmbibată în alcool etilic la capătul unei baghete; aprinde tamponul. Vei observa că alcoolul arde cu flacără. Introdu tamponul aprins într-o eprubetă. La sfârşitul combustiei scoate bagheta şi adaugă câţiva mililitri de apă de var. Vei observa apariţia unei tulbureli, care indică prezenţa CO_2 produs prin reacţia dintre carbonul existent în alcoolul etilic şi oxigen.

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$



Combustia alcoolului etilic.

Combustia incompletă a motorinei

Într-o capsulă de porţelan introdu 2-3 cm^3 de motorină, apoi dă-i foc; lichidul arde. Acoperă parţial flacăra cu o altă capsulă de porţelan. Observă fenomenul şi interpretează rezultatele.

Combustia amidonului

Într-o eprubetă la care ai adaptat un tub îndoit în formă de L introdu un amestec de oxid de cupru şi făină. Capătul liber al tubului introdu-l într-o eprubetă cu apă de var. Încălzeşte eprubeta cu amestecul solid, agitând uşor. Observă fenomenele şi interpretează rezultatele.

Prezenţa elementelor organogene alături de carbon, în substanţele organice, poate fi pusă în evidenţă prin *analiză elementală calitativă* (substanţele organice sunt transformate în compuşi anorganici simpli, uşor identificabili pe baza metodelor chimiei analitice). Azotul se transformă în azot molecular, hidrogenul în apă, carbonul în dioxid de carbon, sulful în hidrogen sulfurat.

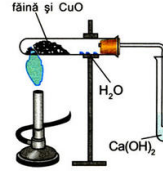
Pentru a putea fi analizată, o substanţă trebuie să fie în stare de puritate analitică (să conţină o singură specie de molecule).

Stabilirea formulelor substanţelor organice se face pe baza analizei elementale cantitative, care reprezintă ansamblul de operaţii (metode chimice şi fizico-chimice) care permit determinarea proporţiei elementelor care intră în compoziţia unei substanţe organice.

- Hidrogenul sulfurat (H_2S) poate fi identificat cu ajutorul acetatului de plumb, $Pb(CH_3COO)_2$, cu care formează un precipitat de culoare neagră. Scrie ecuaţiile reacţiilor de formare a următoarelor sulfuri: ZnS (pp alb), MnS (pp roz), CuS (pp negru). Oricare dintre ele poate folosi la identificarea H_2S.

REŢINE!

- **Toate substanţele organice conţin elementul carbon.**



Combustia amidonului.

REZOLVĂ ŞI ÎNVAŢĂ!

Purificarea substanțelor organice

Un compus este *pur* atunci când este format din molecule identice. Substanțele organice se găsesc în natură sub formă de amestecuri și tot astfel se obțin, în general, ca produși de sinteză.

Amestecurile conțin moleculele a două sau mai multe substanțe și au proprietăți fizice diferite de cele ale compușilor puri din amestecuri.

Pentru a putea studia proprietățile fizico-chimice ale substanțelor, acestea trebuie să fie în stare pură. Cele mai utilizate metode de purificare ale substanțelor organice sunt: cristalizarea, sublimarea, distilarea, extracția și cromatografia.

Cristalizarea este metoda de purificare a substanțelor solide prin separarea acestora din soluția unui solvent adecvat, pe baza dependenței solubilității de temperatură.

Filtrarea.

● În procesele de purificare nu se obțin substanțe pure; fracțiile separate din amestec sunt îmbogățite într-unul din compuși. De aceea purificarea se realizează prin repetări ale procesului, până când proprietățile fizice ale substanței obținute rămân constante.

Experimentează și învață

Purificarea acidului benzoic prin cristalizare

Dizolvă 2g acid benzoic în 100 mL apă, la fierbere. Filtrează soluția fierbinte pe un filtru cutat și răcește-o pe o baie de apă și gheață. Cristalele depuse la răcire le separi prin filtrare.

Sublimarea este operația prin care o substanță solidă se transformă direct în stare de vapori, urmată de condensarea vaporilor obținuți prin punerea lor în contact cu o suprafață răcită.

Purificarea prin sublimare reprezintă o metodă simplă și eficace, deoarece produsul obținut are o puritate avansată; operația se execută la temperaturi relativ joase, la care reacțiile de descompunere ale substanțelor sunt practic excluse.

Dintre substanțele care se pot purifica prin sublimare amintim: naftalina, acidul benzoic, anhidrida ftalică, ftalimida.

Distilarea reprezintă metoda de purificare a substanțelor în stare lichidă, și constă în operația de transformare a substanței lichide în stare de vapori, urmată de condensarea vaporilor obținuți cu ajutorul unui sistem de răcire adecvat (refrigerent).

Separarea și purificarea lichidelor prin distilare se bazează pe proprietatea substanțelor din amestec de a trece în stare de vapori, de cele mai multe ori ca substanță pură, atunci când se atinge temperatura de fierbere.

Prin distilare simplă se pot separa amestecurile de lichide la care diferența dintre punctele de fierbere este de minimum 50°C.

Compușii cu puncte de fierbere apropiate distilă practic în mare măsură împreună și se separă într-o coloană de fracționare, în care au loc condensări și vaporizări continue înainte de a ajunge la zona finală de condensare. Se pot astfel separa amestecuri de lichide cu diferențe de 2°C între punctele de fierbere.

Instalație pentru distilare.

Extracția este operația de separare a uneia sau a mai multor substanțe dintr-un amestec solid sau lichid (faze de extras) cu ajutorul solvenților selectivi.

În cazul cel mai simplu, soluția apoasă a substanței organice de purificat se amestecă cu un solvent organic (eter, benzen), se agită bine (într-o pâlnie de separare), timp în care substanța organică trece din faza apoasă în cea organică. Se lasă amestecul să se linițească și apoi componentele se culeg în vase diferite. La ora actuală există aparate automate care se folosesc pentru extracții repetate.

Cromatografia este metoda fizică de separare care se bazează pe proprietățile absorbante selective ale diferitelor corpuri. La trecerea unei soluții ce conține un amestec (fază mobilă) peste un mediu absorbant, coloană, hârtie (fază fixă), acesta fixează selectiv componenții din soluție, permițând separarea lor.

Cromatografia s-a utilizat pentru prima oară cu ocazia separării coloranților din frunzele verzi.

Pâlnia de separare se folosește pentru separarea lichidelor nemiscibile.

Extindere

Analiza elementală calitativă

După izolarea și purificarea unei substanțe organice, identificarea elementelor care intră în compoziția ei se face prin efectuarea analizei elementale calitative.

Principiul care stă la baza analizei elementale este transformarea substanței organice în substanțe anorganice simple, ușor identificabile.

Experimentează și învață

Identificarea carbonului și hidrogenului

Determinarea calitativă a carbonului și hidrogenului se realizează prin oxidarea substanței organice de analizat. În acest caz, carbonul se transformă în dioxid de carbon și hidrogenul în apă (vezi experiențele de la pag. 10-11).

Pentru identificarea celorlalte elemente anorganice substanța organică se „mineralizează" (se transformă în substanțe anorganice simple) prin reacție cu sodiul metalic.

- Introdu o cantitate mică de substanță organică într-un tubușor de combustie și adaugă o bucățică de sodiu metalic, pe care în prealabil l-ai șters bine cu hârtie de filtru.

Încălzește tubușorul la roșu, în flacăra unui bec de gaz.

Prin mineralizare are loc următoarea reacție:

$$\text{Subst. org (C, H, N, X, S ...)} + Na \rightarrow \underset{\text{cianură de sodiu}}{NaCN} + \underset{\text{halogenură de sodiu}}{NaX} + \underset{\text{sulfură de sodiu}}{Na_2S} + \ldots$$

Tubușor de combustie.

Tubușorul adus la roșu se introduce într-un pahar Berzelius, care conține 100 cm^3 apă distilată. Soluția obținută se filtrează, iar din filtrat se identifică elementele organogene existente.

Identificarea azotului

- Introdu într-o eprubetă 3 mL filtrat, obținut în reacția de mai sus, peste care adaugă 1 cm^3 soluție sulfat feros și câteva picături dintr-o soluție care conține ioni de Fe^{3+}. Încălzește soluția la fierbere și adaugă 1-2 mL soluție HCl. Vei constata apariția unei colorații albastre

intens, datorită formării „albastrului de Berlin", conform următoarelor reacții:

$$FeSO_4 + 6NaCN \rightarrow \underset{\text{hexacianoferatul (II) de sodiu}}{Na_4[Fe(CN)_6]} + Na_2SO_4$$

$$4FeCl_3 + 3Na_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{albastru de Berlin}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12NaCl$$

- Existența azotului într-un compus organic mai poate fi pusă în evidență printr-un test de culoare cu ajutorul reactivului Griess. Reactivul Griess este o soluție formată din acid acetic 30 %, acid sulfanilic 1 % și α–naftilamină 1 %. Introdu într-o eprubetă un amestec format din substanța organică de analizat și dioxid de mangan, acoperă gura eprubetei cu hârtie de filtru îmbibată cu reactiv Griess și apoi încălzește-o la flacăra unui bec de gaz. După 1-2 minute vei constata apariția unei colorații roșie-roz pe hârtia de filtru, datorită reacției oxizilor de azot formați cu reactivul Griess.

Identificarea halogenilor

- Introdu într-o eprubetă 4 mL filtrat la care adaugă 2–3 picături soluție HNO_3 și fierbe amestecul 1-2 minute. Peste amestecul răcit adaugă 1 mL soluție $AgNO_3$. Formarea unui precipitat indică prezența halogenilor în substanța organică analizată.

$$NaX + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{halogenură de argint}}{AgX\downarrow} + NaNO_3$$

Halogenii pot fi identificați în funcție de culoarea precipitatului obținut:
- AgCl – alb; precipitat solubil în amoniac;
- AgBr – galben deschis; precipitat insolubil;
- AgI – galben închis; precipitat insolubil.

- Halogenii pot fi identificați în egală măsură pe baza testului Beilstein. Un fir de cupru (o plăcuță de cupru) pe care se ia o mică probă de substanță organică se introduce în flacăra unui bec de gaz. Apariția culorii verzi indică prezența halogenurilor de cupru.

Identificarea sulfului

Sulful se identifică sub formă de PbS cu ajutorul unei soluții care conține ioni de Pb^{2+}.

- Introdu într-o eprubetă 4 mL filtrat de la mineralizarea substanței cu sodiu și 1 mL soluție apoasă de acetat de plumb. Vei observa formarea unui precipitat negru de sulfură de plumb, conform următoarei reacții:

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow \underset{\text{sulfură de plumb}}{PbS\downarrow} + 2CH_3COONa$$

1.4. Formule brute. Formule moleculare

Analiza substanțelor organice și a proprietăților acestora a evidențiat faptul că ele sunt formate din molecule, în care principalul element constituent este carbonul.

Moleculele sunt cele mai mici fracțiuni ale unei substanțe, care păstrează proprietățile acesteia și au o compoziție constantă bine definită.

Pentru a putea explica și diferența proprietățile substanțelor organice trebuie cunoscute formulele moleculare. Acestea se determină pe baza analizei elementale calitative și cantitative.

Rezultatele analizei elementale cantitative se exprimă în procente; de exemplu, substanța metan conține 75% carbon și 25% hidrogen. Pe baza compoziției procentuale se stabilește *formula brută* (empirică) a substanței respective.

Formula brută indică natura elementelor și raportul de combinare al acestora, exprimat în atomi, în toată masa substanței.

Exercițiu rezolvat

Pentru substanța metan, cu compoziția procentuală indicată, formula brută se determină astfel:

- se stabilește numărul de atomi-gram din fiecare element:

C: $\frac{75}{12}$ = 6,25 atomi-gram; H: $\frac{25}{1}$ = 25 atomi-gram.

- se stabilește raportul de combinare în atomi:

C : H = 6,25 : 25; C : H = 1 : 4.

Formula brută a metanului este $(CH_4)_n$.

Formula brută a unei substanțe nu permite determinarea proprietăților fizico-chimice ale acesteia, deoarece există un număr mare de compuși care au aceeași formulă brută.

Pentru caracterizarea unei substanțe trebuie stabilită formula moleculară.

Formula moleculară indică felul și numărul atomilor de un anumit tip conținuți în molecula unei substanțe.

Formula moleculară poate fi egală cu formula brută sau poate fi un multiplu de numere întregi a acesteia. Pentru a stabili formula moleculară este necesar să se cunoască *masa moleculară* (*M*) a substanței respective.

formula moleculară = (formula brută)$_n$

$$n = \frac{M \text{ (masa moleculară)}}{M' \text{ (masa formulei brute)}}.$$

Substanță	Formulă brută	Formulă moleculară
Metan	$(CH_4)_n$	$n = 1$ CH_4
Etenă	$(CH_2)_n$	$n = 2$ C_2H_4
Acid acetic	$(CH_2O)_n$	$n = 2$ $C_2H_4O_2$
Benzen	$(CH)_n$	$n = 6$ C_6H_6

Exercițiu rezolvat

1. *Determinarea formulei moleculare când se cunoaște compoziția în procente de masă.*

Prin analiza elementală a unei substanțe, care conține carbon, hidrogen și oxigen, s-au obținut următoarele rezultate: 54,55% carbon și 9,09% hidrogen. Care este formula moleculară a substanței, dacă masa moleculară a acesteia este 88?

- Aflarea procentului de oxigen se face prin diferență:

100 – (54,55 + 9,09) = 36,36% oxigen.

- Stabilirea numărului de atomi-gram din fiecare element:

C: $\frac{54,55}{12}$ = 4,54; H: $\frac{9,09}{1}$ = 9,09; O: $\frac{36,36}{16}$ = 2,27.

- Stabilirea formulei brute:

C : H : O = 4,54 : 9,09 : 2,27; se simplifică raportul prin valoarea cea mai mică:

C : H : O = 2 : 4 : 1. Formula brută: $(C_2H_4O)_n$.

- Stabilirea formulei moleculare:

$$n = \frac{M_{(C_2H_4O)_n}}{M_{C_2H_4O}};\ n = \frac{88}{44} = 2.$$ Formula moleculară: $C_4H_8O_2$.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Stabilește formulele brute ale substanțelor cu următoarele compoziții procentuale:
  a) benzen: 92,3% C și 7,7% H;
  b) aldehidă formică: 40% C; 55,3% O și 6,66% H.

REȚINE!

- Procentul de oxigen dintr-o substanță organică se determină prin diferență.

2. *Determinarea formulei moleculare când se cunosc produşii analizei elementale.*

Prin arderea a 2,9 mL (c.n.) hidrocarbură gazoasă se obţin 17,08 mg CO_2 şi 7 mg H_2O. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

Metoda I

- Aflarea maselor de carbon şi hidrogen din produşii analizei elementale:

44 mg CO_2 ..... 12 mg C 18 mg H_2O ..... 2 mg H
17,08 mg CO_2 ..... x mg C 7 mg H_2O ..... y mg H
x = 4,65 mg C y = 0,77 mg H

- Stabilirea formulei brute:

C: $\frac{4,65}{12}$ = 0,387 atomi-gram; H: $\frac{0,77}{1}$ = 0,77 atomi-gram.

C : H = 0,387 : 0,77; C : H = 1 : 2 Formula brută: $(CH_2)_n$.

- Determinarea masei moleculare a hidrocarburii.

$m_{probei} = m_C + m_H$;

$m_{probă}$ = 4,65 + 0,77; $m_{probă}$ = 5,42 mg.

Pentru determinarea masei moleculare se aplică legea lui Avogadro.

2,9 mL hidrocarbură ..... 5,4 mg.

22,4 × 10^3 mL ..... M

M = 42 g.

- Stabilirea formulei moleculare:

$n = \frac{M}{M_{formula\ brută}}$; $n = \frac{42}{14} = 3$. Formula moleculară: C_3H_6.

Metoda II

- Determinarea masei de CO_2 care se degajă la arderea unui mol de substanţă.

2,9 mL hidrocarbură ..... 17,08 mg CO_2

22,4 × 10^3 mL x

x = 132 g CO_2

$n_{CO_2} = \frac{132}{44}$; n_{CO_2} = 3 moli.

3 moli CO_2 → 3 atomi-gram de carbon.

2,9 mL hidrocarbură ..... 7 mg H_2O

22,4 × 10^3 mL ..... y

y = 54 g H_2O

$n_{H_2O} = \frac{54}{18}$; n_{H_2O} = 3 moli.

3 moli H_2O → 6 atomi-gram de hidrogen.

Formula moleculară: C_3H_6.

Aminteşte-ţi!

- Masa moleculară a substanţelor în stare gazoasă se poate determina pe baza legii lui Avogadro.

$d = \frac{M_1}{M_2}$,

unde d este densitatea relativă.

- Volume egale de gaze diferite aflate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin acelaşi număr de molecule (legea lui Avogadro).
- Volumul molar este volumul unui mol de gaz măsurat în condiţii normale de temperatură şi presiune (0°C şi 1 atm):

V_m = 22,4 L

REZOLVĂ ŞI ÎNVAŢĂ!

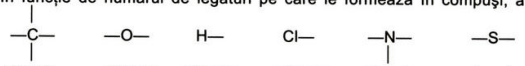
- În urma combustiei a 2,24 dm^3 (c.n.) hidrocarbură se obţin 22 g CO_2 şi 9 g H_2O. Să se determine compoziţia procentuală, formula brută şi formula moleculară a hidrocarburii.
- La analiza elementală a 4,65 g de substanţă X se obţin 633,7 mL azot, măsurat la 27°C şi 740 mm col Hg. Să se determine formula moleculară a substanţei, ştiind că aceasta conţine 77,42% carbon şi un singur atom de azot în moleculă.

1.5. Structura moleculelor compușilor organici

Între anii 1858 și 1861, *August Kekulé, Archibald Scott Cauper* și *Aleksandr Butlerov,* au reușit, în mod independent, să stabilească o teorie a structurii compușilor organici, pornind de la următoarele premise:

– atomii prezenți în compușii organici pot forma un număr fix de legături; măsura capacității elementelor de a forma legături se numește *valență*;

– atomul de carbon se poate uni cu alți atomi de carbon, folosindu-și una sau mai multe valențe. În funcție de numărul de legături pe care le formează în compuși, atomii pot fi:

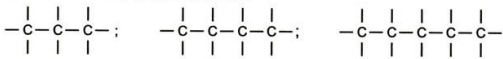


1.5.1. Catene de atomi de carbon

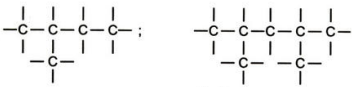
O proprietate caracteristică a atomului de carbon este aceea de a se uni cu alți atomi de carbon pentru a forma *lanțuri* de atomi, numite *catene*.

În funcție de structura lor, *catenele* pot fi:

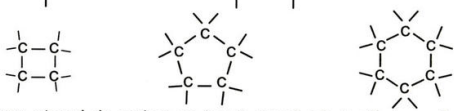
Liniare:



Ramificate:

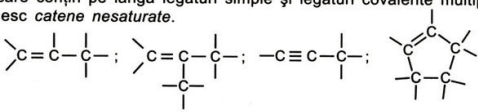


Ciclice:



Catenele în care atomul de carbon se leagă numai prin legături covalente simple se numesc *catene saturate*.

Catenele care conțin pe lângă legături simple și legături covalente multiple (duble sau triple) se numesc *catene nesaturate*.



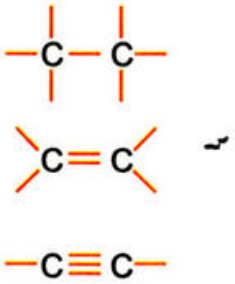
catene liniare nesaturate — catenă ciclică nesaturată

În funcție de numărul de legături chimice pe care un atom de carbon le poate stabili în catenă cu alți atomi de carbon, aceștia pot fi clasificați în:

– *primari,* care se leagă printr-o singură covalență de un alt atom de carbon:

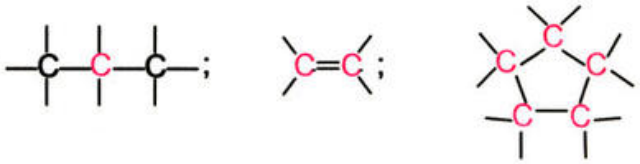
REȚINE!

- În compușii organici, carbonul este *tetracovalent.*

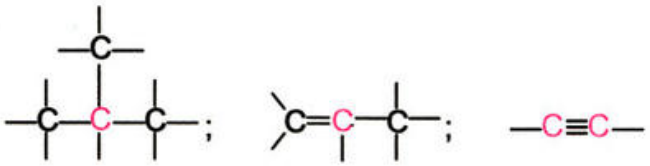


- În metan, atomul de carbon se numește nular.
- O catenă liniară saturată conține numai atomi de carbon primari și secundari.
- Într-o catenă ramificată pot exista toate tipurile de atomi de carbon.

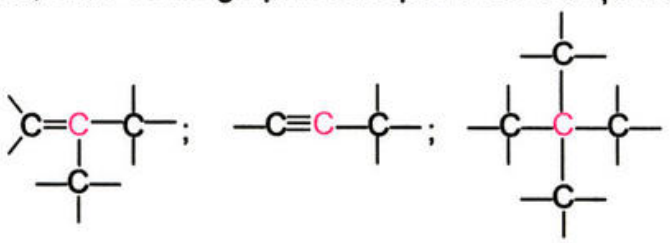
– *secundari,* care se leagă prin două covalențe de alți doi atomi de carbon (legături simple) sau de un singur alt atom de carbon prin legătură dublă:



– *terțiari,* care se leagă prin trei covalențe de alți atomi de carbon:



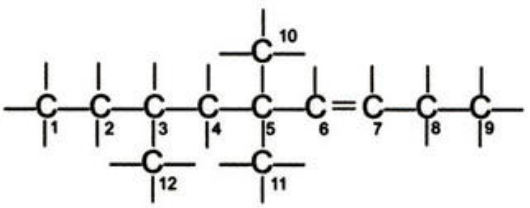
– *cuaternari,* care se leagă prin cele patru covalențe de alți atomi de carbon:



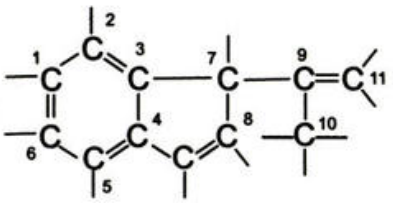
REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Precizează tipul atomilor de carbon din următoarele catene:

a)

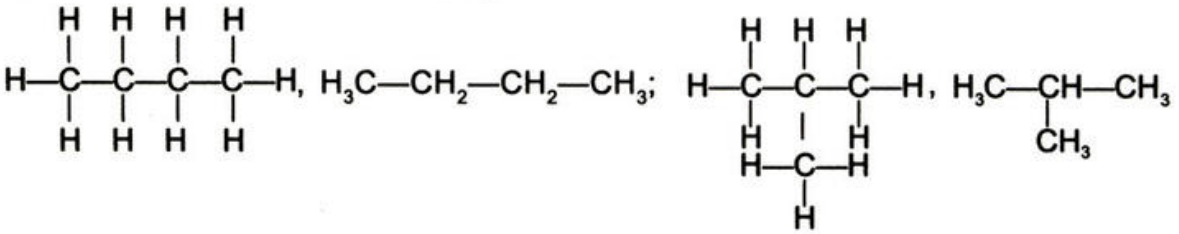


b)



1.5.2. Formule structurale. Izomerie

Aceleiași formule moleculare îi pot corespunde mai multe reprezentări structurale. Astfel, substanței cu formula moleculară C_4H_{10} îi corespund următoarele formule structurale:



Formula care indică elementele componente ale unui compus și modul de legare al atomilor în moleculă se numește formulă structurală.

Formulele structurale dau unele informații referitoare la proprietățile substanțelor.

Între structura și proprietățile substanțelor există o relație univocă.

Unele substanțe cu număr mic de atomi de carbon în moleculă, CH_4, C_2H_6, CH_2O, se pot caracteriza pe baza formulelor lor moleculare.

În cazul substanțelor cu număr mai mare de atomi de carbon în moleculă, cunoașterea formulelor moleculare este insuficientă, deoarece la aceeași formulă moleculară corespund mai multe formule structurale, care aparțin unor substanțe cu proprietăți fizice și chimice diferite.

Substanțele care au aceeași formulă moleculară, dar prezintă formule structurale diferite, fapt ce determină proprietăți fizice și chimice specifice, se numesc izomeri.

Existența izomerilor este una dintre cauzele care determină numărul mare de substanțe organice; numărul izomerilor este cu atât mai mare cu cât o substanță are o compoziție mai complexă.

De exemplu, compusul cu formula moleculară C_2H_6O are doi izomeri:

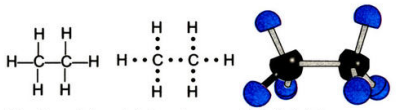
$CH_3—CH_2—OH$ — alcool etilic

$CH_3—O—CH_3$ — dimetileter

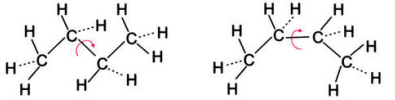
Structura moleculelor depinde de natura atomilor componenți și de orientarea rigidă în spațiu a legăturilor covalente dintre atomi, respectiv, de *configurația moleculelor*.

Metanul, cea mai simplă substanță organică, are o structură tetraedrică. În centrul tetraedrului se află atomul de carbon, iar cei patru atomi de hidrogen ocupă 4 poziții echivalente în vârfurile tetraedrului. Unghiurile dintre valențele atomului de carbon sunt egale cu 109°28'.

În cazul unei molecule formate din 2 atomi de carbon, atomul de carbon își păstrează structura tetraedrică.



Structura tetraedrică este caracteristică tuturor compușilor organici în care există numai legături simple (σ). Legătura σ permite rotația liberă în jurul său a atomilor sau a grupelor de atomi pe care le unește. Catenele saturate liniare se prezintă sub forma unor linii în zig-zag, care datorită rotației libere pot adopta diferite conformații.



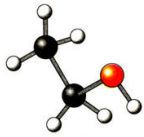
Conformații ale moleculei de butan.

Frecvent, în reprezentarea structurii moleculelor compușilor organici se utilizează *formulele de proiecție*, care redau în plan imaginea spațială a moleculelor.

În mod curent, în reprezentarea moleculelor se figurează numai legăturile C—C; rezultatul unei astfel de reprezentări sunt *formulele plane* (nu redau aranjarea atomilor în spațiu), de exemplu, formula moleculei de butan: $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$.

REȚINE!

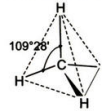
- **Izomeria este fenomenul datorită căruia unei anumite formule moleculare îi pot corespunde mai multe structuri chimice și deci mai multe substanțe cu proprietăți diferite. Izomeri (izo = același, meros = parte – în lb. greacă).**



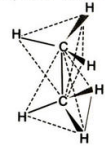
$C_2H_5—OH$

$CH_3—O—CH_3$

Formulă moleculară	Numărul izomerilor
CH_4	1
C_2H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_3H_8O	9
$C_9H_{10}O_3$	104



Modelul structural al moleculei de metan.



Modelul structural al moleculei de etan.

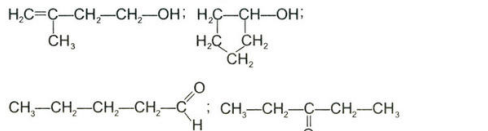
Extindere — Cifra de nesaturare

Amintește-ți!

- O legătură dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π. O legătură triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π.

Proprietățile fizico-chimice ale substanțelor organice depind de tipul de legături stabilite între atomii care formează substanța respectivă.

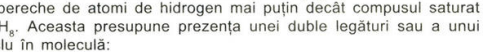
Pentru substanța cu formula moleculară $C_5H_{10}O$ se pot stabili mai multe structuri. Redăm mai jos câteva dintre acestea:



Se constată că nici unul dintre compușii imaginați nu are o structură aciclică saturată, deoarece față de compusul saturat cu același număr de atomi de carbon ($C_5H_{12}O$) lipsesc doi atomi de hidrogen. Absența acestor doi atomi de hidrogen este redată structural printr-o legătură dublă sau ciclu.

Se numește indice de nesaturare sau cifră de nesaturare numărul de perechi de atomi de hidrogen care lipsesc din molecula unui compus organic comparativ cu substanța saturată aciclică cu același număr de atomi de carbon (număr de cicluri plus număr de legături π). Indicele de nesaturare se notează I_N.

Exemplu. Pentru substanța cu formula C_3H_6, $I_N = 1$, deoarece are o pereche de atomi de hidrogen mai puțin decât compusul saturat C_3H_8. Aceasta presupune prezența unei duble legături sau a unui ciclu în moleculă:



Dacă în moleculă sunt prezenți și alți atomi decât carbonul și hidrogenul, indicele de nesaturare se calculează astfel:

– oxigenul și sulful nu modifică numărul de atomi de hidrogen necesari, deci nu intră în calculul I_N;

– halogenul se consideră ca un atom de hidrogen;

– azotul cu valența 3 se ia în calcul ca o grupare CH.

Exemple.

- C_4H_8O se consideră ca și compusul C_4H_8. Alcanul cu 4 atomi de carbon $C_4H_{10} \rightarrow I_N = \frac{10-8}{2} = 1$.
- C_5H_7Cl se consideră ca și compusul C_5H_8. Alcanul cu 5 atomi de carbon $C_5H_{12} \rightarrow I_N = \frac{12-(7+1)}{2} = 2$.
- $C_3H_9N \rightarrow$ corespunde compusului C_4H_{10} care are $I_N = 0$.

Indicele de nesaturare permite identificarea structurilor care pot corespunde unei formule moleculare.

- Calculează I_N pentru substanțele organice cu următoarele formule moleculare: $C_6H_8Cl_2$; $C_3H_4OBr_2$; C_4H_5N; $C_2H_7Cl_2N$.

REȚINE!

- Pentru o formulă moleculară C_aH_b: formula compusului saturat este C_aH_{2a+2}.

$$I_N = \frac{2a+2-b}{2}.$$

Pentru o substanță organică cu formula generală: $C_aH_bO_cX_dN_e$

$$I_N = \frac{2a+2-b-e+d}{2}.$$

- $I_N = 0$, corespunde compușilor saturați aciclici.
- $I_N = 1$, corespunde prezenței unei duble legături în moleculă sau a unui ciclu.
- $I_N = 2$, indică prezența a două duble legături sau a unei triple legături, a unui ciclu și a unei duble legături sau a două cicluri.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

1.6. Clasificarea compuşilor organici

Unul dintre obiectivele chimiei organice este acela de a stabili o relaţie între structura moleculelor şi proprietăţile lor fizice şi chimice.

Substanţele organice se pot clasifica atât în funcţie de natura legăturilor chimice cât şi de anumite grupe de atomi care determină o reactivitate chimică specifică (grupe funcţionale).

Un mare număr de substanţe organice conţin în structura lor numai atomi de carbon şi hidrogen. Acestea se numesc *hidrocarburi.*

Atomii de carbon pot fi legaţi prin legături simple (σ), duble (σ-π) sau triple (σ-π-π). Alte clase de compuşi pe lângă atomi de carbon şi hidrogen conţin şi atomi ai altor elemente organogene.

Atomul sau grupele de atomi dintr-o moleculă organică care manifestă un centru al reactivităţii chimice se numesc grupe funcţionale.

Grupele funcţionale pot fi secvenţe structurale ce includ legături π sau grupe care conţin alte elemente organogene.

Marea majoritate a substanţelor organice conţin grupe funcţionale sub formă de legături multiple (C=C, C≡C) sau legături polare carbon-heteroatom (C—Cl; C—O, C—N etc). Astfel un compus organic cu funcţiuni este format dintr-un rest de hidrocarbură saturată aciclică şi o grupă funcţională.

Restul care se obţine prin îndepărtarea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi se numeşte radical hidrocarbonat (notat R—).

Un compus organic se poate reprezenta, în mod general, prin formula:

R—Y,

în care: R reprezintă restul de hidrocarbură (radical hidrocarbonat);
Y – grupa funcţională; când Y este un atom de hidrogen, compusul este o hidrocarbură: R—H.

În funcţie de numărul atomilor de hidrogen, care se pot substitui în molecula unei hidrocarburi, grupele funcţionale se clasifică în:

– *monovalente,* care se leagă printr-o legătură simplă σ de radicalul hidrocarbonat (înlocuieşte un atom de hidrogen); de exemplu, R—Cl; R—OH;

– *divalente,* care se leagă printr-o legătură dublă de restul hidrocarbonat (înlocuieşte doi atomi de hidrogen); de exemplu, , ;

– *trivalente,* care se leagă printr-o legătură triplă de restul hidrocarbonat sau înlocuiesc trei atomi de hidrogen; de exemplu, , R—C≡N.

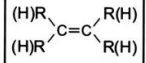
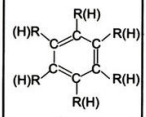
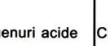
Toţi compuşii care conţin aceeaşi grupă funcţională au proprietăţi fizico-chimice asemănătoare.

Noţiunea de grupă funcţională a permis sistematizarea a milioane de compuşi organici şi a simplificat studiul acestora.

În tabelul următor se regăsesc principalele grupe funcţionale şi clasele de substanţe pe care le formează:

REŢINE!

- **Heteroatom – atom care intră în compoziţia unui compus organic, altul decât carbon şi hidrogen.**
- **Hidrocarburile sunt compuşi organici care conţin numai atomi de carbon şi hidrogen: R—H.**
- **Compuşii cu funcţiuni sunt substanţe organice care conţin o legătură multiplă sau o legătură polară.**

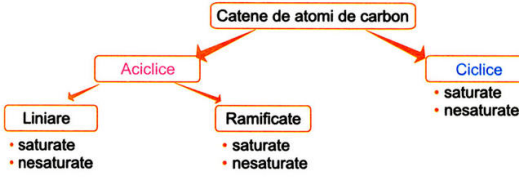
Grupa funcțională	Denumirea	Clasa de compuși	Denumirea clasei de compuși	Exemple	Denumirea uzuală a compusului
—X (F, Cl, Br, I)	Halogen	R—X	Derivați halogenați	$CH_3—Cl$	clorură de metil
				$CH_2=CH—Br$	bromură de vinil
—OH	Oxidril (hidroxil)	R—OH	Compuși hidroxilici	$CH_3—OH$	alcool metilic
				$C_6H_5—OH$	fenol
—SH	Sulfhidril	R—SH	Tioli	$CH_3—SH$	metantiol
				$C_2H_5—SH$	etantiol
$—NH_2$	Amino	$R—NH_2$	Amine	$CH_3—NH_2$	metilamină
				$C_6H_5—NH_2$	anilină
$—NO_2$	Nitro	$R—NO_2$	Nitroderivați	$CH_3—NO_2$	nitrometan
				$C_6H_5—NO_2$	nitrobenzen
$—SO_3H$	Sulfonică	$R—SO_3H$	Acizi sulfonici	$CH_3—SO_3H$	acid metansulfonic
				$C_6H_5—SO_3H$	acid benzensulfonic
$>C=C<$	Legătură dublă		Alchene		2–metilpropenă
$>C=O$	Carbonil		Aldehide		acetaldehidă
			Cetone		acetonă
—C≡C—	Legătură triplă	(H)R—C≡C—R(H)	Alchine	$CH_3—C≡CH$	propină
	Nucleu benzenic		Arene		toluen
	Carboxil		Acizi carboxilici		acid acetic
	Derivați funcționali ai acizilor carboxilici		Halogenuri acide		clorură de acetil
			Esteri		acetat de etil
—C≡N		R—C≡N	Nitrili	$CH_3—C≡N$	acetonitril

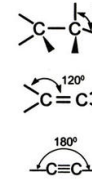
Învață repetând

- Compușii organici sunt formați din molecule.

- Elementele care intră în structura compușilor organici se numesc elemente organogene; acestea sunt: C, H, O, N, S, P, X.
- Moleculele compușilor organici pot conține legături simple, duble sau triple.
- Geometria moleculelor a fost stabilită pe baza unor tehnici moderne de măsurare a distanțelor interatomice și a unghiurilor dintre legături.

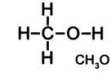
Tipul legăturii covalente	simplă	dublă	triplă
Numărul electronilor puși în comun	2	4	6
Lungimea legăturii	1,54 Å	1,33 Å	1,20 Å
Caracteristici	permite rotația liberă în jurul legăturii	nu permite rotația liberă	nu permite rotația liberă





Legături covalente între atomi de carbon.

- Compușii organici conțin lanțuri de atomi de carbon, numite catene, care pot fi liniare, ramificate sau ciclice.
- În catene, valențele atomilor de carbon sunt orientate în spațiu:
  - în catenele saturate, valențele sunt orientate tetraedric, sub un unghi de 109°28';
  - în catenele care conțin legături duble, valențele sunt orientate trigonal, sub un unghi de 120°;
  - în catenele care conțin legături triple, valențele sunt orientate digonal sub un unghi de 180°.
- Tipul legăturilor chimice din moleculele compușilor organici determină caracterul saturat sau nesaturat al acestora.
- Formulele utilizate în chimia organică pot fi: brute, moleculare și structurale.
- Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar formulă structurală diferită, se numesc izomeri.
- Între proprietățile substanțelor organice și structura acestora există o relație univocă.



Modalități de reprezentare a structurii alcoolului metilic prin formule și modele structurale.

Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Care este prima substanță organică sintetizată în laborator?
2. Cum se numesc elementele care intră în compoziția compușilor organici?
3. Ce sunt izomerii?
4. Care este formula brută a produșilor cu următoarele formule moleculare: C_6H_6, C_2H_4, $C_2H_4O_2$, $C_6H_{12}O_6$?
5. Ce tipuri de legături se întâlnesc în catenele nesaturate?
6. Ce este un radical hidrocarbonat?
7. Ce este o grupă funcțională?
8. Prin ce se deosebește formula brută de formula moleculară?
9. Căror clase de compuși cu funcțiuni aparțin următoarele substanțe: $CH_3—OH$;

$CH_3—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH$; $CH_3—CH_2—Cl$; $CH_3—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

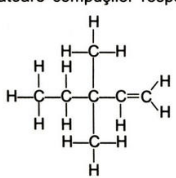
1. Toate substanțele organice conțin elementul ... .
2. Formula moleculară indică ... și ... de atomi conținuți într-o moleculă.
3. O catenă ciclică saturată conține legături ...
4. Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar formulă ... diferită, se numesc ...
5. Formula structurală indică tipul și numărul atomilor conținuți într-o moleculă, precum și... atomilor în moleculă.
6. Izomerii sunt substanțele care au aceeași formulă..., dar proprietăți fizice și chimice.... deoarece au ..... diferite.

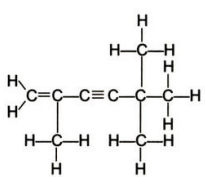
III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Atomul de carbon are o tendință mare de a forma legături ionice.
2. Hidrocarburile sunt substanțe formate din atomi de carbon și hidrogen.
3. Formula brută este formula care indică natura legăturilor care se stabilesc între atomii componenți ai unei molecule.
4. Lanțurile de atomi de carbon se numesc catene.
5. Două substanțe cu aceeași formulă moleculară și aceleași proprietăți fizico-chimice se numesc izomeri.
6. Bromul, oxigenul, azotul și fosforul sunt elemente organogene.
7. Doi atomi de carbon se pot lega între ei numai prin legături simple.

IV. Rezolvă.

1. Identifică tipul atomilor de carbon din structurile de mai jos și scrie formulele moleculare corespunzătoare compușilor respectivi.





2. Determină formula moleculară a hidrocarburii cu masa moleculară 58 care conține 82,76% C. Stabilește formulele structurale posibile pentru substanța identificată.

CAPITOLUL

2

Hidrocarburi

Familia cea mai simplă de compuşi ai carbonului este reprezentată de clasa hidrocarburilor.

Deşi hidrocarburile conţin în structura lor numai carbon şi hidrogen, numărul lor este foarte mare, carbonul având capacitatea de a forma un număr „impresionant" de mare de catene.

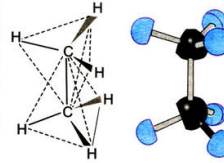
Unii compuşi din clasa hidrocarburilor poartă numele descoperitorului – în orice tratat de chimie organică este amintită hidrocarbura Nenițescu, altele sugerează forma catenei: bachetan, cuban sau originea lor naturală: limonen.

Hidrocarburile, sub o formă sau alta, sunt omniprezente în viaţa noastră: de la carburanţii folosiţi de automobile şi avioane la fibra de carbon cu rezistenţa oţelului din care se fac automobile sau se înlocuiesc, chirurgical, articulaţii umane, până la ambalaje, materiale şi ţesături diverse.

Platformă de foraj marin. Petrolul este un amestec de hidrocarburi.

Termeni şi concepte

- Hidrocarbură
- Hidrocarburi alifatice: alcani, alchene, alchine
- Hidrocarburi aromatice
- Serie omoloagă
- Hidrocarburi saturate
- Hidrocarburi nesaturate
- Reacţie de substituţie
- Reacţie de adiţie
- Reacţie de polimerizare
- Reacţie de oxidare



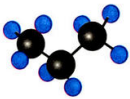
Obiective

- Să modelezi hidrocarburi saturate, nesaturate, aromatice
- Să denumeşti corect compuşii organici
- Să efectuezi experienţe referitoare la metodele de obţinere, proprietăţile fizice şi proprietăţile chimice ale hidrocarburilor studiate
- Să interpretezi rezultatele activităţilor experimentale
- Să scrii corect ecuaţiile reacţiilor care reflectă proprietăţile claselor de compuşi
- Să efectuezi calcule chimice, cunoscând metodele de obţinere şi proprietăţile chimice ale hidrocarburilor
- Să corelezi proprietăţile hidrocarburilor cu utilizările acestora.

2.1. Clasificarea hidrocarburilor

Compuşii organici alcătuiţi din atomi de carbon şi hidrogen se numesc hidrocarburi.

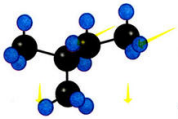
Din punct de vedere structural, hidrocarburile se pot clasifica în: *hidrocarburi alifatice* (hidrocarburi care nu conţin cicluri benzenice) şi *hidrocarburi aromatice* (hidrocarburi care conţin unul sau mai multe cicluri benzenice).



C_3H_8

$CH_3—CH_2—CH_3$

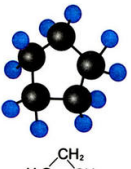
alcan



$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

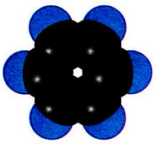
C_5H_{12}

izoalcan



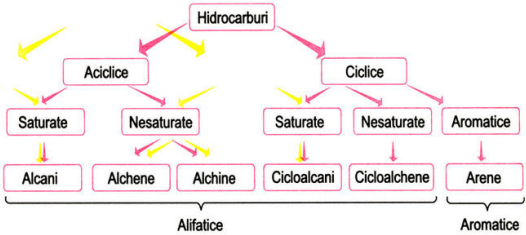
C_5H_{10}

cicloalcan



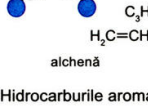
C_6H_6

hidrocarbură aromatică



Hidrocarburile saturate sunt compuşi organici care conţin în structura lor numai *legături simple* de tipul C—C şi C—H. Hidrocarburile saturate care au catenă liniară se numesc *normal alcani*, cele cu catenă ramificată, *izoalcani,* şi cele cu catenă ciclică, *cicloalcani.*

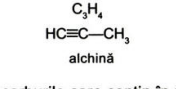
Hidrocarburile nesaturate sunt hidrocarburi care conţin în moleculă cel puţin o legătură π. Alchenele conţin în structura lor, pe lângă legături simple C—C şi C—H, şi o legătură dublă între doi atomi de carbon, C=C. Alchinele se caracterizează prin prezenţa unei legături triple între doi atomi de carbon, C≡C.



C_3H_6

$H_2C=CH—CH_3$

alchenă

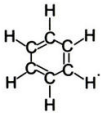


C_3H_4

$HC≡C—CH_3$

alchină

Hidrocarburile aromatice sunt hidrocarburile care conţin în moleculă cel puţin un nucleu aromatic de tipul:



2.2. Alcani

2.2.1. Definiție. Nomenclatură. Izomerie

Alcanii sunt hidrocarburi saturate aciclice.

Raportul dintre numărul atomilor de carbon și hidrogen din molecula alcanilor este reprezentat prin formula generală C_nH_{2n+2}, în care *n* indică numărul atomilor de carbon din moleculă.

Alcanii conțin numărul maxim de atomi de hidrogen posibil într-o hidrocarbură, raportat la numărul atomilor de carbon.

Datorită reactivității lor chimice reduse, alcanii au fost numiți și parafine (parum affinis – cu afinitate mică). Cel mai simplu alcan cunoscut este metanul. În formula generală a alcanilor, dând lui *n* valori succesive, se obține următoarea serie:

Numărul atomilor de carbon	Formule		Denumirea alcanului
1	CH_4		met*an*
2	C_2H_6	$CH_3—CH_3$	et*an*
3	C_3H_8	$CH_3—CH_2—CH_3$	prop*an*
4	C_4H_{10}	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	but*an*
5	C_5H_{12}	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	pent*an*
6	C_6H_{14}	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	hex*an*
7	C_7H_{16}	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	hept*an*
8	C_8H_{18}	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	oct*an*
9	C_9H_{20}	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	non*an*
10	$C_{10}H_{22}$	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	dec*an*

În seria de mai sus se observă că fiecare termen se deosebește de cel precedent printr-o grupă $—CH_2—$ (metilen); aceasta este o *serie omoloagă*.

Nomenclatură

La începuturile chimiei organice când numărul compușilor cunoscuți era destul de restrâns, aceștia purtau denumiri ce aminteau de produsul din care au fost obținuți.

De exemplu: mentol (extras din mentă), acid formic (extras din furnici).

Pe măsură ce numărul compușilor organici descoperiți a crescut, s-a pus problema unei sistematizări, privind clasificarea și nomenclatura acestora.

RETINE!

- Seria de compuși în care un termen se deosebește de precedentul și de următorul printr-o grupă $—CH_2—$ se numește serie omoloagă.

Seria omoloagă $C_{11}—C_{20}$:

$C_{11}H_{24}$ – undecan;
$C_{12}H_{26}$ – dodecan ;
$C_{13}H_{28}$ – tridecan;
.....
$C_{20}H_{42}$ – eicosan.

- Pentru prima dată, nomenclatura sistematică a compușilor organici a fost introdusă la Congresul de chimie de la Geneva, în anul 1892.
- Între structură și denumirea unui compus trebuie să existe o relație univocă.

Regulile prin care se denumesc compușii organici sunt stabilite de I.U.P.A.C (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată).

Hidrocarburile saturate aciclice se numesc alcani.

Denumirea *alcanilor* se stabilește astfel:

– primii patru termeni au denumiri uzuale: metan, etan, propan, butan;

– termenii următori se denumesc indicând numărul atomilor de carbon din catenă (în limba greacă) la care se adaugă sufixul *–an*. Exemplu: pentan, hexan (v. tabel).

Pentru a putea denumi *alcanii ramificați*, aceștia se consideră formați dintr-un lanț principal de care se leagă substituenți (catene laterale) formați din radicali alchil.

● *Radicalul alchil* reprezintă grupul de atomi care rămâne din alcanul inițial (părinte), dacă se îndepărtează unul sau mai mulți atomi de hidrogen.

Dacă din molecula unui alcan se scoate un atom de hydrogen, rezultă un *radical monovalent.*

Denumirea radicalilor monovalenți se formează înlocuind sufixul *-an* cu sufixul *-il.*

CH_4	metan	$CH_3—CH_3$	etan
$CH_3—$	metil	$CH_3—CH_2—$	etil

Un radical liber este un rest de moleculă care conține la unul din atomi un orbital parțial ocupat de un singur electron (celibatar).

Electronul impar (celibatar) se află, în cazul radicalilor alchil, la un atom de carbon.

De la propan se pot forma următorii radicali monovalenți:

– de la atom de carbon primar:

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H} \overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}H_2—$$

1–propil (*n*–propil)

– de la atom de carbon secundar:

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H} CH_3—\underset{|}{C}H—CH_3$$

2–propil (izopropil)

Dacă din molecula unui alcan se scot formal doi atomi de hidrogen, rezultă un *radical divalent.* Numele acestuia se formează adăugând la numele radicalului monovalent sufixul *-en,* dacă atomii de hidrogen lipsesc de la doi atomi de carbon vecini:

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{-2H} —\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}H_2—$$

etilen

sau *-iliden,* dacă atomii de hidrogen lipsesc de la același atom de carbon:

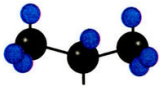
$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{-2H} \overset{2}{C}H_3—\overset{1}{C}H—$$

1,1–etilen (etiliden)

REȚINE!

- Terminația *-an* se folosește în nomenclatura tuturor hidrocarburilor saturate.
- Un radical monovalent se numește primar, secundar sau terțiar, după natura atomului de carbon care are o valență liberă (electron impar).
- Alcanii cu catena liniară se numesc normal-alcani (*n*-alcan):
  $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$
  n – butan
- Alcanii cu catena ramificată se numesc izoalcani:
  $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$
  izobutan

n–propil



izopropil

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

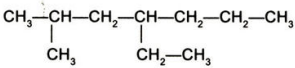
- Scrie și denumește radicalii care se pot forma de la pentan.

Radicali alchil proveniți de la propan și butan

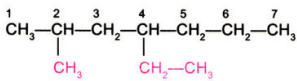
Radicali	Denumire curentă	Denumire sistematică	Derivat de la	Tip de atom de carbon
$CH_3-CH_2-CH_2-$	*n*–propil	1–propil	propan	primar
$CH_3-CH(-)-CH_3$	izopropil	2–propil	propan	secundar
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	*n*–butil	1–butil	butan	primar
$CH_3-CH_2-CH(-)-CH_3$	*sec*–butil	2–butil	butan	secundar
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	izobutil	2–metil–1–propil	izobutan	primar
$CH_3-C(CH_3)_2-$	*terț*–butil	2–metil–2–propil	2–metilpropan	terțiar
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$	neopentil	2,2–dimetilpropil	2,2–dimetilpropan	primar

Algoritmul denumirii izoalcanilor

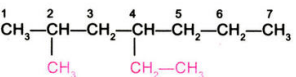
Stabilirea denumirii compusului cu formula:



1. Se identifică catena cea mai lungă și se numerotează. Aceasta este formată din 7 atomi de carbon și aparține heptanului.



2. Se stabilesc atomii de carbon care conțin ramificații; radicalii alchil sunt localizați la atomii de carbon 2 și 4.

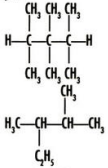


REȚINE!

- Nomenclatura izoalcanilor se formează de la numele celei mai lungi catene liniare din moleculă, la care se consideră că se leagă una sau mai multe catene laterale.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

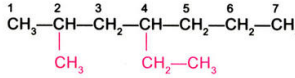
- Stabilește izomerii hidrocarburii cu formula moleculară C_6H_{14} și indică denumirea fiecărui compus identificat.
- Stabilește denumirea substanțelor reprezentate prin formulele de mai jos:



- Scrie formulele următorilor compuși:
  3–etil–2,4,4–trimetilhexan;
  3–izopropil–2,3–dimetilheptan.
- Scrie formulele următorilor compuși și indică nomenclatura conform I.U.P.A.C.:
  2,4–dimetil–1,4–dietilbutan;
  3–metil–2,4–diizopropilpentan.

Formulă moleculară	Număr de izomeri
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75

3. Se indică numele și poziția radicalilor, *metil* la atomul 2 de carbon și *etil* la atomul de carbon 4.

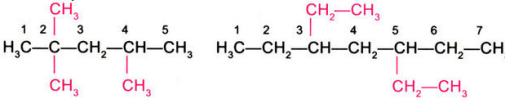


4. Se citesc substituenții (radicalii) în ordine alfabetică.

Ținând cont de regulile prezentate, hidrocarbura se va citi: 4–etil–2–metilheptan.

Dacă același radical se regăsește de mai multe ori într-o moleculă se indică numărul acestuia cantitativ (grupat) prin prefixe: di-, tri-, tetra:

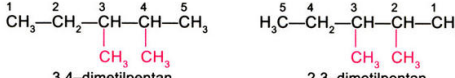
Exemplu:



2,2,4–**tri**metilpentan (izooctan) 3,5–**di**etilheptan

Catena cea mai lungă se numerotează de la dreapta la stânga sau de la stânga la dreapta, astfel încât suma indicilor atomilor de carbon de care se leagă radicalii să fie minimă.

Exemplu:



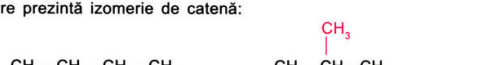
3,4–dimetilpentan 2,3–dimetilpentan

Citirea corectă este 2,3–dimetilpentan [(2 + 3) < (3 + 4)].

Izomerie

Alcanii prezintă *izomerie de catenă.*

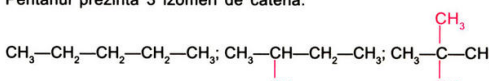
Izomeria de catenă a alcanilor este o consecință a capacității atomului de carbon de a avea diferite grade de substituție. Alcanul cu patru atomi de carbon, butanul, este primul termen al seriei omoloage care prezintă izomerie de catenă:



n–butan izobutan (2–metilpropan)

Butanul și izobutanul sunt izomeri de catenă.

Pentanul prezintă 3 izomeri de catenă:



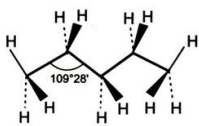
n–pentan izopentan (2–metilbutan) neopentan (2,2–dimetilpentan)

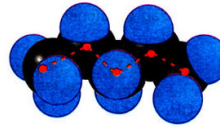
Numărul izomerilor crește o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon și a complexității moleculei organice.

Structură

Lanțurile lungi ale alcanilor tind să adopte, în spațiu, o configurație zig-zag, în care legăturile C—C sunt coplanare, cu un unghi de 109°28'.

Lanțurile de atomi de carbon *nu sunt rigide*, ele pot să adopte un număr mare de conformații. Sunt preferențiale acelea care corespund unei energii minime pentru molecula în ansamblu.





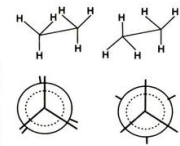
În molecula alcanilor, legăturile C—C sunt nepolare, iar legăturile C—H sunt slab polare, ceea ce face ca molecula, în ansamblu, să fie nepolară.

? VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Legătura σ, carbon-carbon, permite rotația liberă a atomilor și a substituenților în jurul acesteia. Structurile care apar prin rotația liberă se numesc *izomeri de conformație* (conformeri), de obicei, neizolabili.

? VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Gazele naturale și zăcămintele de petrol conțin cantități uriașe de alcani. Gazele naturale constituie principala sursă de metan, alături de care se găsesc cantități mici de etan, propan și butan. În petrol, pe lângă hidrocarburile cu număr mic de atomi de carbon se găsesc alcani cu lanțuri până la 50 de atomi de carbon. Alcanii se separă din petrol și gaze naturale prin procedee fizice.



Formule de conformație ale etanului.

2.2.2. Proprietăți fizice

Alcanii se găsesc în natură în toate stările de agregare. Alcanii inferiori (metan, etan, propan, butan) sunt gaze în condiții normale; termenii care conțin între 5 și 16 atomi de carbon sunt lichizi, în timp ce alcanii superiori sunt substanțe solide.

Alcanii inferiori nu au miros.

Între moleculele alcanilor apar forțe slabe van der Waals, fapt ce se reflectă în valorile coborâte ale punctelor de fierbere și de topire.

Temperaturile de fierbere ale izoalcanilor sunt, fără excepție, mai scăzute ca ale izomerilor lor cu structură liniară.

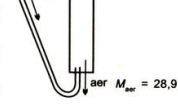
Atât temperaturile de fierbere cât și cele de topire cresc o dată cu creșterea masei moleculare.

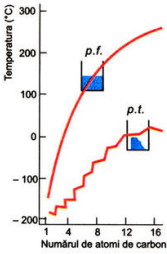
Alcanii sunt substanțe insolubile în apă; sunt solubili în solvenți organici (alcooli, eter, acetonă).

Densitatea alcanilor este mai mică decât a apei și crește cu numărul de atomi de carbon din moleculă.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

● Ce proprietate fizică a CH_4 este evidențiată în figura de mai jos?





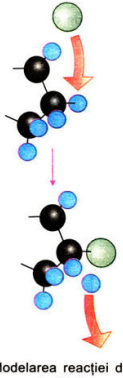
Punctele de topire și de fierbere ale alcanilor nerami-ficați de la CH_4 la $C_{16}H_{34}$.

Alcan	Formulă	*p.f.* (°C)	*p.t.* (°C)
metan	CH_4	– 183	– 162
etan	$CH_3—CH_3$	– 172	– 89
propan	$CH_3—CH_2—CH_3$	– 187	– 42
n–butan	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	– 135	– 0,5
n–pentan	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	– 140	36
n–hexan	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	– 94	69

Studiile cu raze X au arătat că la alcanii în stare solidă se păstrează forma în zig-zag a catenei.

REȚINE!

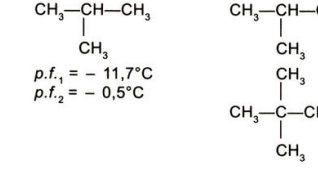
- Alcanii se dizolvă în solvenți organici (tetraclorură de carbon, acetonă); alcanii lichizi sunt la rândul lor buni dizolvanți pentru o serie de substanțe organice.
- Proprietatea de solvent a unor fracțiuni de petrol determină folosirea lor la curățarea petelor de pe haine, a parchetului, la dizolvarea lacurilor și vopselelor.



Modelarea reacției de substituție.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Corelează formulele următorilor alcani cu temperaturile de fierbere date:



2.2.3. Proprietăți chimice

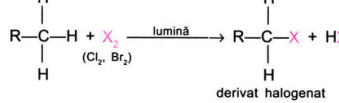
Alcanii, cunoscuți ca hidrocarburi cu reactivitate scăzută, pot reacționa în condiții energice deosebite (lumină, căldură etc.).

În molecula unui alcan, fiecare atom de carbon este legat prin patru legături simple de ceilalți atomi din moleculă. În anumite condiții, o reacție chimică determină scindarea unei legături.

Reacția de substituție

Prin ruperea legăturii C—H unul sau mai mulți atomi de hidrogen pot fi înlocuiți cu alți atomi. Acest tip de reacție se numește *reacție de substituție*. Procesul are loc cu conservarea scheletului atomilor de carbon.

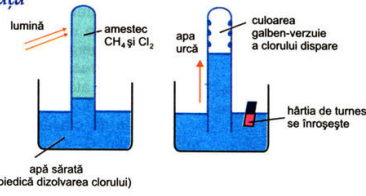
➢ *Reacția de halogenare* a alcanilor are loc la temperaturi ridicate (400 °C) sau în prezența luminii (fotochimic).



Experimentează și învață

Umple doi cilindri gradați cu un amestec de metan (de la becul de gaz) și clor în volume egale. Unul reprezintă proba martor și este lăsat la întuneric, celălalt se expune la o sursă puternică de lumină.

După expunere la lumină, culoarea verde a clorului dispare și volumul gazos se micșorează. Valoarea *p*H-ului arată prezența unui mediu puternic acid. Vei observa apariția unor picături uleioase.



Clorurarea metanului.

Reacția de halogenare a alcanilor la lumină este un proces fotochimic. În funcție de raportul metan : clor se obține un amestec de derivați substituiți:

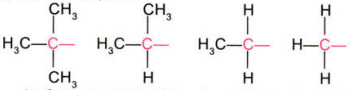
$$\underset{\text{metan}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\text{clorometan (clorură de metil)}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\text{diclorometan (clorură de metilen)}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\text{triclorometan (cloroform)}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\text{tetraclorometan (tetraclorură de carbon)}}{CCl_4} + HCl$$

Dacă alcanul supus halogenării conține atomi de hidrogen legați la atomi de carbon primari, secundari, terțiari, ordinea de substituție este: terțiar, secundar, primar.



REȚINE!

- Legăturile chimice din alcani sunt legături puternice.
- Proprietățile chimice ale alcanilor sunt determinate de scindarea legăturilor C—C și a legăturilor C—H.
- În reacțiile de substituție se scindează legăturile C—H.
- Derivații halogenați sunt puțin sau deloc biodegradabili; cei gazoși ajung în straturile superioare ale atmosferei, unde pot rămâne între 15 și 80 de ani și contribuie la degradarea stratului de ozon.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie ecuația reacției de clorurare a izobutanului și indică ordinea de substituire a atomilor de hidrogen.

Fluorul reacționează violent cu alcanii. Reacția este distructivă (ardere în fluor):

$$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)F_2 \rightarrow nCF_4 + (2n + 2)HF$$

Bromul reacționează mai greu decât clorul, iar iodul, practic, nu reacționează cu alcanii.

Reacția de cracare și dehidrogenare

Alcanii sunt, printre compușii organici, cei mai stabili termic.

Stabilitatea metanului la încălzire este foarte mare, el se descompune în elementele componente la o temperatură în jur de 1000°C.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

- Alcanii reacționează cu acidul azotic, la temperatură înaltă, cu formare de amestecuri de nitroderivați:

$$R—CH_2—H + HO—NO_2 \rightarrow R—CH_2—NO_2 + H_2O$$

REȚINE!

- Reacțiile de halogenare și dehidrogenare decurg cu ruperea unor legături C—H.
- Prin cracarea unui alcan se obțin produși de reacție cu un număr mai mic de atomi de carbon:
  $C_{m+n}H_{2(m+n)} \rightarrow \underset{\text{alchenă}}{C_mH_{2m}} + \underset{\text{alcan}}{C_nH_{2n+2}}$
- Prin dehidrogenarea alcanilor se obțin alchene cu același număr de atomi de carbon:
  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$
- Reacțiile de descompunere termică se deosebesc după temperatura la care se desfășoară:
  – reacțiile *de cracare* au loc la temperaturi mai mici de 650°C (crack – a sparge, a crăpa, lb. engleză)
  – reacțiile *de piroliză* au loc la temperaturi mai mari de 650°C (pyrolise – rupere sub acțiunea căldurii, lb. franceză).
- Reacțiile de descompunere termică, izomerizare și ardere au loc cu ruperea legăturilor C—C.

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

Cu cât catena de atomi de carbon este mai lungă cu atât temperatura de descompunere termică scade (400 – 600°C).

Reacțiile pe care le suferă alcanii la temperaturi mai mari de 400°C se numesc *reacții de descompunere termică*. Prin aceste reacții se pot scinda atât legăturile C—H (dehidrogenare) cât și legăturile C—C (cracare).

Reacția de cracare (studiată de Haber,1896) constă în ruperea unei legături C—C cu formarea unui alcan și a unei alchene cu număr mai mic de atomi de carbon. Reacția de cracare este însoțită de reacția de dehidrogenare. Reacțiile de descompunere termică care au loc la temperaturi de peste 650°C se numesc reacții de pirioliză și sunt însoțite de cracări și dehidrogenări.

În cazul descompunerii termice a butanului au loc reacțiile:

$$\underset{\text{butan}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} \xrightarrow{t < 650°C} \underset{\text{metan}}{CH_4} + \underset{\text{propenă}}{CH_2=CH—CH_3} \quad \text{Reacții de cracare}$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{t < 650°C} \underset{\text{etan}}{CH_3—CH_3} + \underset{\text{etenă}}{CH_2=CH_2}$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{t > 650°C} \underset{\text{2–butenă}}{CH_3—CH=CH—CH_3} + H_2 \quad \text{Reacții de dehidrogenare}$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{t > 650°C} \underset{\text{1–butenă}}{CH_2=CH—CH_2—CH_3} + H_2$$

Reacțiile de descompunere termică prezintă un deosebit interes, din punct de vedere economic, pentru obținerea alchenelor.

În gazele rezultate prin cracarea industrială a unor hidrocarburi se găsesc cantități mari de metan.

Ruperea legăturilor C—C la alcanii superiori are loc la întâmplare, în orice poziție, obținându-se amestecuri complexe de alcani și alchene.

➢ *Reacția de dehidrogenare catalitică*. Prin eliminare de hidrogen (în cataliză eterogenă), alcanii inferiori, $C_2 – C_4$, se transformă în alchene. Drept catalizator se folosește trioxidul de crom depus pe suport de oxid de aluminiu:

$$R—\underset{H}{CH}—\underset{H}{CH}—R \xrightarrow[Al_2O_3]{Cr_2O_3} \underset{\text{alchenă}}{R—HC=CH—R} + H_2$$

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie ecuațiile reacțiilor de descompunere termică a pentanului.

La alcanii cu catenă medie, $C_6 – C_8$, reacția de dehidrogenare este însoțită și de o reacție de ciclizare (între atomi extremi, primari, se formează o legătură C—C).

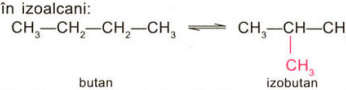
$$CH_3—(CH_2)_4—CH_3 \rightarrow \underset{\text{benzen}}{\text{C}_6\text{H}_6} + 4H_2$$

Procedeele de dehidrogenare catalitică reprezintă, în prezent, cea mai importantă sursă industrială de obținere a benzenului și a

omologilor lui. Drept catalizator se foloseşte, frecvent, platina depusă pe oxid de aluminiu.

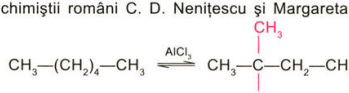
Reacţia de izomerizare

Sub acţiunea catalitică a $AlCl_3$ sau a $AlBr_3$ (în prezenţa urmelor de apă) la o temperatură de 100°C, *n*–alcanii izomerizează şi trec reversibil în izoalcani:



butan — izobutan

O reacţie de acest fel a fost realizată pentru prima dată, în anul 1955, de chimiştii români C. D. Nenițescu şi Margareta Avram.



n–hexan — 2,2–dimetilbutan (neohexan)

Reacţia are aplicaţii importante în procesul industrial de îmbunătăţire a calităţii carburanţilor.

Reacţia de ardere

Alcanii, la fel ca toate hidrocarburile, sunt combustibili.

Reacţia de ardere are loc cu ruperea tuturor legăturilor C—C şi C—H din moleculă; produşii de reacţie sunt dioxidul de carbon şi apa.

Valoarea cantităţii de căldură degajată în timpul arderii creşte o dată cu creşterea numărului de atomi de carbon din molecula alcanului.

Astfel, prin arderea unui mol de CH_4 se degajă 803 kJ, în timp ce prin arderea unui mol de butan se degajă 2 877 kJ.

Reacţia de ardere are o mare importanţă practică. Ea justifică folosirea alcanilor ca sursă de energie. Amestecul de metan şi oxigen, în raport molar 1 : 2, este un amestec exploziv (6-11% CH_4 în aer).

În minele de cărbuni pot apărea accidente datorită gazului „grizu" (amestec de metan şi aer); de aceea este necesară o bună aerisire a galeriilor din mină.

Experimentează şi învaţă

Reglează flacăra becului de gaz astfel, încât culoarea ei să fie galbenă (combustie incompletă).

La temperatură mai mică decât temperatura de combustie, de obicei, în prezenţă de catalizatori specifici, alcanii se oxidează, obţinându-se compuşi cu funcţiuni oxigenate în diferite trepte de oxidare. Astfel, prin oxidarea alcanilor superiori la 120°C se obţin acizi graşi, utilizaţi în industria grăsimilor sintetice şi a săpunurilor.

Prin oxidarea alcanilor C_1-C_8 catalizată de enzime se obţin compuşi oxigenaţi. Din acest motiv această fracţiune este mai uşor biodegradabilă.

C.D. Nenițescu (1902–1970), savant român care a efectuat numeroase cercetări legate de acţiunea catalitică a $AlCl_3$ în seria alcanilor şi ciclo-alcanilor.

REŢINE!

- Rearanjarea atomilor dintr-o moleculă se numeşte transpoziţie.

Alcanii, combustibili

- Metanul este folosit în mod curent drept combustibil.
- Propanul şi butanul sunt folosiţi pentru obţinerea amestecului din buteliile de aragaz.
- Deoarece alcanii inferiori nu au miros, în amestecul de gaze din butelii se introduc substanţe urât mirositoare (odorizante) pentru a semnala eventualele scăpări de gaz.

Flacăra albastră a becului de gaz indică combustie totală; flacăra galbenă a becului indică o combustie incompletă (pe sticla de ceas se depune cărbune).

Studiu de caz — Metanul, CH_4

Cel mai simplu alcan, metanul, este cunoscut sub diferite denumiri:

– *gaz de baltă* (*A. Volta*, 1778) datorită faptului că metanul se formează pe fundul apelor stătătoare, al bălților, prin fermentarea (putrezirea) unor resturi animale și vegetale în condiții anaerobe, sub acțiunea unor bacterii;

– *gaz de mină* sau *grizu*, deoarece se acumulează în cantități mari în minele de cărbune, unde formează amestecuri explozive.

Cantități însemnate de metan se găsesc în atmosfera marilor planete Saturn și Jupiter.

Gazul metan se folosește drept combustibil, deoarece prin ardere degajă cantități mari de energie (prin arderea unui m^3 de gaz metan se degajă 46 000 kJ).

Prin chimizarea gazului metan se obțin o serie de substanțe cu importanță practică și industrială deosebită.

➢ *Negrul de fum* și *hidrogenul* rezultă la piroliza metanului.

$$CH_4 \xrightarrow{1000°C} C + 2H_2$$

Negrul de fum se folosește ca aditiv în vulcanizarea cauciucului și la fabricarea cernelurilor tipografice. Hidrogenul este utilizat în cantități mari în industria amoniacului și în toate reacțiile de hidrogenare.

➢ *Acetilena* se obține prin încălzirea metanului la 1500°C (arc electric).

$$\underset{\text{metan}}{2CH_4} \overset{1500°C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{acetilenă}}{C_2H_2} + 3H_2$$

Primul brevet din lume pentru această metodă aparține inginerului român *Martin Banc.*

➢ *Alcoolul metilic* (CH_3OH), *formaldehida* (HCHO), *acidul formic* (HCOOH) rezultă prin oxidarea metanului în prezență de catalizator.

➢ *Acidul cianhidric* (HCN) rezultă la piroliza unui amestec de CH_4 și NH_3 în prezență de oxigen. Reacția se mai numește *reacție de amonoxidare*.

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow[Pt]{1000°C} 2HCN + 6H_2O$$

Acidul cianhidric, una dintre cele mai puternice otrăvuri, este utilizat în cantități mari la obținerea fibrelor sintetice (melana).

➢ *Clorura de metil* (CH_3Cl), *clorura de metilen* (CH_2Cl_2), *cloroformul* ($CHCl_3$) și *tetraclorura de carbon* (CCl_4), substanțe folosite ca solvenți, se obțin prin clorurarea metanului.

➢ *Sulfura de carbon*, solvent cu largi utilizări practice, se obține prin încălzirea metanului în prezența sulfului.

$$CH_4 + 4S \xrightarrow[\text{sulfură de carbon}]{600°C} CS_2 + 2H_2S$$

➢ *Gazul de sinteză*, amestec de oxid de carbon și hidrogen, se formează la conversia metanului în prezența apei sau a CO_2 și prin combustia incompletă a acestuia.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni/Al_2O_3]{800°C} CO + 3H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow[Ni/Al_2O_3]{800°C} 2CO + 2H_2$$

$$CH_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{1200°C} CO + 2H_2$$

Cicloalcani

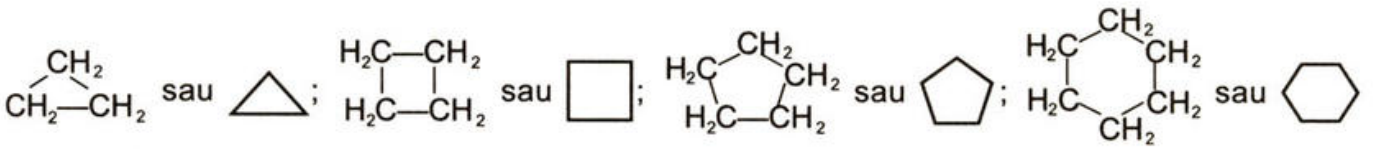
Atunci când citiți sau auziți cuvântul „steroizi" îl asociați probabil cu două lucruri care vă vin în minte involuntar: atleții, care se dopează ilegal cu steroizi anabolizanți și „pilulele" contraceptive. Dar v-ați pus întrebarea ce sunt steroizii? Care este structura lor? Unde există aceștia în natură?

În structura moleculelor steroizilor s-a identificat prezența mai multor cicluri.

Hidrocarburile care conțin atomi de carbon legați numai prin legături simple, ale căror catene sunt închise sub formă de catenă ciclică se numesc cicloalcani.

Multe dintre funcțiile biologice depind fundamental de procesele chimice, în care intervin substanțe prezentând cicluri fără de care viața nu ar exista.

Formula generală a seriei omoloage a cicloalcanilor este $(CH_2)_n$ sau C_nH_{2n}. După numele grupării —CH_2— (metilen) aceşti compuşi se mai numesc hidrocarburi *polimetilenice*. Nomenclatura cicloalcanilor se formează prin adăugarea prefixului *ciclo–* la denumirea alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon.



ciclopropan ciclobutan ciclopentan ciclohexan

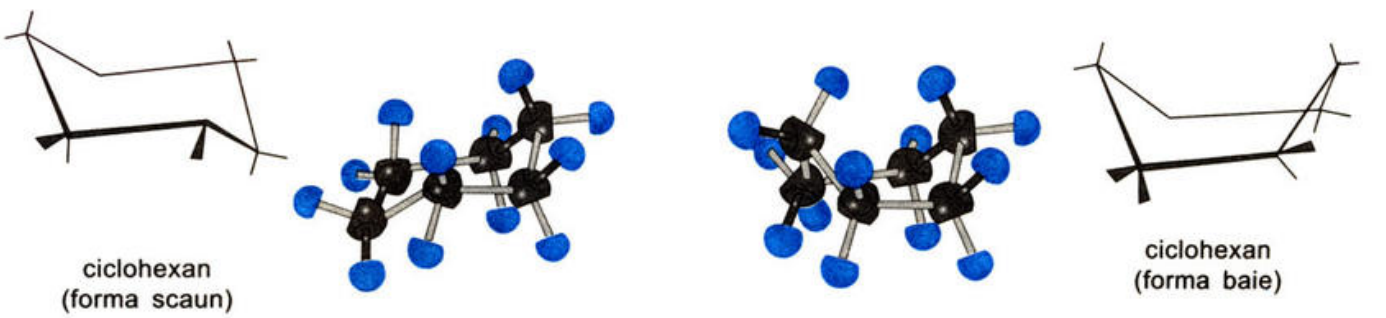
Studiul cicloalcanilor a dus la concluzia că proprietățile lor chimice sunt condiționate de dimensiunile ciclurilor. Astfel se disting: *cicluri mici* (C_3 şi C_4), *cicluri medii* (C_5–C_7) şi *cicluri mari* (C_8 şi mai mulți).

Întotdeauna un compus ciclic va adopta acea conformație în care tensiunile din ciclu sunt minime:

- ciclopropanul – tensiunea de ciclu este diminuată prin apariția legăturilor curbate (banană) între atomi de carbon;
- ciclobutanul şi omologii superiori, prin adoptarea unor conformații neplane.

În cazul ciclohexanului detensionarea se realizează prin orientarea atomilor de carbon 1-4 în spațiu, în direcții opuse. Se obțin conformații neplane *scaun* şi *baie*, prima având o stabilitate maximă pentru că valențele sunt orientate sub un unghi de 109°28'.

Cantități mari de cicloalcani au fost identificate în compoziția petrolului, de unde şi denumirea lor de *naftene* (cuvântul provine din limba rusă şi înseamnă petrol).

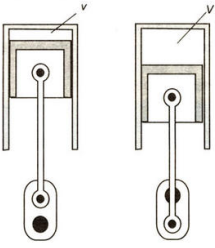


ciclohexan (forma scaun) ciclohexan (forma baie)

Ciclohexanul se foloseşte la obținerea ciclohexanolului (alcool) şi a fibrelor sintetice.

2.2.4. Alcanii – carburanți

Carburanții sunt produse petroliere lichide utilizate pentru ardere în sisteme închise, denumite motoare cu ardere internă, cu scopul de a obține energie mecanică sub cele mai diferite forme.



Motoarele cu explozie folosesc drept combustibil benzinele (amestecuri de hidrocarburi) ale căror vapori se amestecă cu aerul în carburator. Amestecul se introduce în cilindru, unde este comprimat de 6-12 ori. Raportul dintre volumul amestecului înainte de comprimare, *V*, și după comprimare, *v*, se numește *raport de compresie*. Cu cât acest raport este mai mare (compresare puternică) cu atât temperatura obținută după explozie este mai mare; puterea motorului va fi mai mare și va lucra mai economic.

La raporturi mai mari de compresie, amestecul se poate autoaprinde în toată masa, înainte ca pistonul să ajungă la capătul cursei; are loc o detonație. În acest caz, pistonul este împins de unda de șoc înainte de vreme și va acționa în sens invers asupra arborelui motor (motorul „bate").

Raporturi mari de compresie se pot realiza în cazul în care benzinele folosite se autoaprind greu. Proprietatea de a suporta compresii mari, fără autoaprindere, o au hidrocarburile ramificate; izooctanul este un exemplu tipic. Hidrocarburile normale detonează ușor; un exemplu în acest sens îl constituie *n*–heptanul.

Pentru a preciza puterea de detonație a unei benzine s-a introdus un indice numeric numit *cifră octanică* (C.O.).

Cifra octanică exprimă procentele volumetrice de izooctan dintr-un amestec de izooctan și normal heptan, care are aceeași comportare cu benzina studiată.

Determinarea practică a cifrei octanice a unui carburant oarecare (benzină) se face în motoare standard, prin compararea arderii lui cu a unui amestec de izooctan (cifra octanică = 100) și normal heptan (cifra octanică = 0).

O cifră octanică ridicată indică existența unei proporții mai mari de izoalcani în carburant și o ardere mai omogenă a amestecului de vapori și aer.

Pentru o bună funcționare, motoarele trebuie să fie alimentate cu benzină de C.O. corespunzătoare raportului lor de compresie.

Carburanții obișnuiți au C.O. cuprinsă între 70 și 100; supercarburanții ajung la cifre octanice mai mari.

$R = \frac{V}{v}$	C.O.	Denumirea benzinei
6,5	75	Normal
7 - 7,5	90	Regular
8 - 8,5	98	Premium

C.O. se poate mări prin:

- îmbogățirea benzinei în hidrocarburi ramificate;
- adaos de „antidetonanți": tetraetil de plumb ($(C_2H_5)_4Pb$ (se adaugă în cantități foarte mici, fiind foarte toxic).

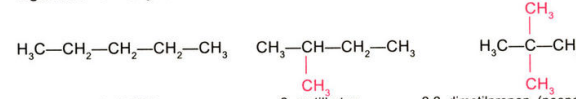
Învață repetând

- Hidrocarburile sunt compuşi organici care conţin în moleculă numai carbon şi hidrogen.
- Hidrocarburile saturate aciclice, cu formula generală C_nH_{2n+2}, corespund normal alcanilor, care au catenă liniară şi izoalcanilor care au catenă ramificată.
- În alcani, atomul de carbon formează 4 legături covalente simple care sunt orientate spre vârfurile unui tetraedru sub un unghi de 109°28'. Aceasta este cea mai simetrică dispoziţie posibilă a valenţelor unui atom de carbon tetracovalent.
- Legăturile σ constituente sunt legături puternice şi practic nepolare; ele se rup greu şi generează prin scindare particule cu caracter de radical.
- Legăturile σ permit rotaţia liberă a atomilor de carbon şi a substituenţilor lor în jurul legăturii C—C.
- Alcanii şi izoalcanii sunt izomeri de catenă.
- Denumirea izoalcanilor se realizează pornind de la alcanul cu catena cea mai lungă, cu precizarea locului, numelui, felului substituenţilor grefaţi.
- Restul dintr-o moleculă de alcan din care s-au eliminat unul sau mai mulţi atomi de hidrogen se numeşte *radical* hidrocarbonat. Radicalii pot fi mono-, di- sau trivalenţi, după cum rezultă formal prin pierderea a unul, doi sau trei atomi de hidrogen.
- Alcanii, substanţe nepolare, se dizolvă în solvenţi nepolari.
- Punctele de topire şi de fierbere în seria omoloagă cresc o dată cu creşterea masei moleculare. Punctele de topire şi de fierbere ale izoalcanilor sunt mai scăzute decât ale normal alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon.
- Proprietăţile chimice ale alcanilor implică ruperea legăturilor C—C şi C—H.

➢ Reacţiile de substituţie au loc cu scindarea legăturilor C—H:

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} C_nH_{2n+1}Cl + HCl$$

➢ Reacţia de izomerizare este reacţia de obţinere a izoalcanilor din *n*–alcani, prin scindarea legăturilor C—C şi C—H:



➢ Alcanii sunt substanţe stabile până la 400°C; la temperaturi mai ridicate se descompun.

➢ Cracarea este reacţia de descompunere cu ruperea legăturilor C—C:

$$\underset{\text{propan}}{CH_3—CH_2—CH_3} \xrightarrow{t < 650°C} \underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} + \underset{\text{metan}}{CH_4}$$

➢ Dehidrogenarea este reacţia de descompunere cu ruperea legăturilor C—H:

$$CH_3—\underset{H}{CH}—\underset{H}{CH_2} \xrightarrow{t > 650°C} \underset{\text{propenă}}{CH_3—CH=CH_2} + H_2$$

➢ Reacţiile de ardere sunt reacţii de oxidare, care au loc cu scindarea legăturilor C—H şi C—C. Arderea este o reacţie distructivă:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O + Q$$

- Alcanii se utilizează drept combustibili şi ca materii prime pentru obţinerea altor substanţe organice.

Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Din ce clasă de substanțe organice fac parte alcanii? De ce aceste substanțe se mai numesc și parafine?
2. Care sunt primii 4 termeni ai seriei omoloage a alcanilor? Prin ce se aseamănă și prin ce se deosebesc aceștia?
3. Ce înțelegi prin radical alchil? Dar izoalchil?
4. Ce tip de izomerie prezintă alcanii?
5. Cum se numesc reacțiile prin care pot fi înlocuiți unul sau mai mulți atomi de hidrogen din molecula unui alcan și care sunt acestea?
6. Care este deosebirea dintre o reacție de cracare și o reacție de dehidrogenare?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Izoalcanii sunt izomeri de ... cu ... .
2. Hidrocarburile saturate conțin în moleculă numai legături ... .
3. Reacțiile prin care se scindează legăturile C—H din molecula unui alcan se numesc...
4. Izobutanul se obține din... prin reacție de... în prezență de...
5. Reacția de cracare și reacția de dehidrogenare sunt reacții de...
6. Prin arderea alcanilor se obțin... și... și se degajă o cantitate mare de ...

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

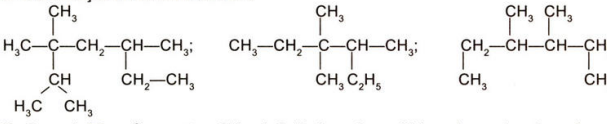
1. Alcanii sunt substanțe ușor solubile în apă și în solvenți organici.
2. Hexanul și pentanul sunt substanțe omoloage.
3. Radicalul $CH_3—CH_2—CH\diagup\!\!\diagdown$ se numește propilen.
4. Reactivitatea hidrocarburilor saturate este scăzută, deoarece conțin în moleculă numai legături σ.
5. Reacția de izomerizare a alcanilor este o reacție reversibilă și are loc în prezența catalizatorului CuO.

IV. Rezolvă.

1. Scrie ecuația reacției de ardere a 2-metilbutanului în oxigen și calculează volumul de gaze (c.n.) care se formează la arderea a 2 moli, dacă randamentul reacției de ardere este 80 %.

R. 394,24 L.

2. Denumește următorii izoalcani:



3. Se ard 20 cm^3 amestec CH_4 și C_3H_8 în oxigen. Volumul gazelor de ardere după condensarea apei se reduce la 56 cm^3 (c.n.). Determină compoziția în procente de volum a amestecului inițial și densitatea acestuia.

R. 10 % CH_4; 90 % C_3H_8; ρ = 1,84 g/cm^3.

4. Stabilește formula moleculară a alcanului A, știind că prin arderea a 11,6 g A se obțin 18 g H_2O. Ce volum de aer s-a folosit la arderea probei de alcan, dacă s-a lucrat cu un exces de 40 % oxigen?

R. C_4H_{10}; V_{aer} = 203,84 L.

2.3. Alchene

2.3.1. Definiție. Nomenclatură. Structură. Izomerie

Hidrocarburile nesaturate care conțin ca grupă funcțională o dublă legătură în moleculă se numesc alchene sau olefine.

Denumirea de olefine provine de la proprietatea etenei, C_2H_4 (gaz), de a forma cu clorul, dicloroetanul, $C_2H_4Cl_2$, un ulei (în limba latină, oleum faciens – făcător de ulei).

Formula generală a alchenelor este: C_nH_{2n}.

Dând lui *n* valori succesive se obține *seria omoloagă* a alchenelor.

Nomenclatură

Denumirea alchenelor izomere se formează de la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon, prin înlocuirea sufixului *-an* cu sufixul *-enă*.

Numărul atomilor de carbon	Formula alcanului	Denumirea alcanului	Formula alchenei	Denumirea alchenei
2	C_2H_6	etan	C_2H_4	etenă
3	C_3H_8	propan	C_3H_6	propenă
4	C_4H_{10}	butan	C_4H_8	butenă
5	C_5H_{12}	pentan	C_5H_{10}	pentenă

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Stabilește denumirea termenilor C_5-C_{10} din seria omoloagă a alchenelor.

Structură

Fiecare atom de carbon al dublei legături se leagă de alți trei atomi, formând între legături unghiuri de 120°. Orientarea atomilor și a valențelor în spațiu este *trigonală*. Studiul geometriei moleculei de etenă arată că cei doi atomi de carbon trigonali (aflați la o distanță de 1,33 Å) și cei 4 atomi de hidrogen sunt în același plan; molecula este plană.

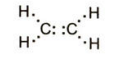
Legătura π nu permite rotația liberă în jurul legăturii duble C=C.

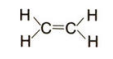
Planul legăturii π este perpendicular pe cel al legăturii σ.

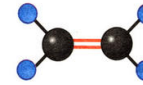
Prin eliminarea unui atom de hidrogen din molecula unei alchene se obține un radical monovalent. Radicalul monovalent corespunzător etenei, $H_2C{=}CH_2$, se numește *vinil* (etenil), $H_2C{=}CH—$. Radicalul monovalent corespunzător propenei, $H_2C{=}CH—CH_3$, se numește *alil* (3–propenil), $H_2C{=}CH—CH_2—$.

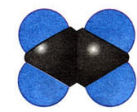
Amintește-ți!

- Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate.
- Atomii între care se formează o legătură dublă pun în comun două perechi de electroni:



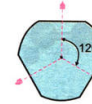


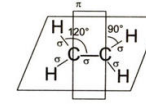




Formule și modele ale etenei.

- Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π.





Structura moleculei de etenă.

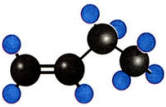
Izomerie

● *Izomeria de poziție.* Prezența unei duble legături în molecula unei alchene cu minimum 4 atomi de carbon determină existența următoarelor structuri:

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1–butenă) $\qquad$ $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (2–butenă)

1–Butena se deosebește de 2–butenă prin poziția dublei legături.

Substanțele care au aceeași formulă moleculară, dar se deosebesc prin poziția unei particularități structurale, care este grupa funcțională (în cazul alchenelor dubla legătură), se numesc *izomeri de poziție.*



1–butenă

Poziția dublei legături în lanțul principal este marcată de o cifră, care este numărul primului atom de carbon implicat în dubla legătură. Numerotarea lanțului principal se face astfel, încât dubla legătură să corespundă indicelui cel mai mic posibil.

$H_3\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}H_3$ (3–pentenă (incorect)) $\qquad$ $\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{1}{C}H_3$ (2–pentenă (corect))

REȚINE!

- **Alchenele prezintă următoarele tipuri de izomerie: de poziție, de catenă, geometrică .**

● *Izomeria de catenă.* Primul termen din clasa alchenelor care prezintă izomerie de catenă este butena:

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1–butenă) $\qquad$ $H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3$ (2–metilpropenă (izobutenă))

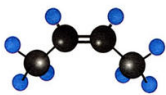
REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

● Modelează formulele plane ale izomerilor de poziție și de catenă ale pentenei.

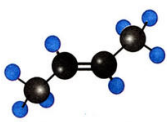
● *Izomeria geometrică.* Condiția apariției izomeriei geometrice este ca substituenții atomilor de carbon legați prin legătură dublă să fie diferiți:

$a \neq b,\ c \neq d$

Apariția acestui tip de izomerie este consecința blocării rotației libere a atomilor în jurul legăturii duble C=C. În acest caz apare un plan de referință (planul legăturii π) față de care perechile de substituenți se dispun rigid în spațiu.



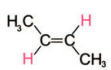
cis–2–butenă



trans–2–butenă

cis–2–butenă

Cele două grupe metil sunt de aceeași parte a planului dublei legături.



trans–2–butenă

Cele două grupe metil sunt de o parte și de alta a planului de referință.

Izomerii geometrici se numesc *stereoizomeri* (în limba greacă, steros – solid în spațiu) și se deosebesc prin proprietățile lor fizice. Izomerii *trans* au molecule cu un grad de simetrie mai mare decât izomerii *cis*, formează rețele cristaline mai stabile și în consecință au puncte de

Câteva proprietăți fizice ale izomerilor alchenei cu formula C_4H_8

Izomer	p.f. (°C)
1–butenă	– 6,3
cis–2–butenă	3,7
trans–2–butenă	0,9
izobutenă	6,9

topire mai înalte şi solubilităţi mai scăzute decât izomerii *cis*. La temperatura camerei, izomerii *trans* sunt mai stabili decât izomerii *cis* (au un conţinut de energie mai mic).

VREI SĂ ŞTII MAI MULT?

Denumirea izomerilor geometrici cu ajutorul termenilor *cis* şi *trans* nu era mulţumitoare pentru structurile complicate sau pentru cazul general $a \neq b \neq c \neq d$.

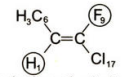
De aceea, ea a fost înlocuită cu regula stabilită de Cahn–Ingold şi Prelog. Conform acestei reguli la fiecare din atomii de carbon ai dublei legături se stabileşte o prioritate a substituenţilor (prioritatea este determinată de valoarea numărului atomic *Z* al atomului care se leagă direct de atomul de carbon al dublei legături). Pereche de referinţă este cea a substituenţilor cu *Z* mai mic:

– dacă aceşti substituenţi sunt de aceeaşi parte a planului dublei legături este izomerul Z' (de la cuvântul german zusammen = împreună);

– dacă sunt de o parte şi de alta a planului dublei legături este izomerul E (de la cuvântul german entgegen = opus).

izomer Z

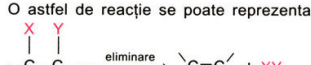
izomer E

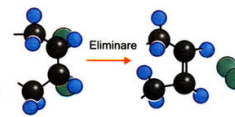

substituenţi prioritari
izomer E
E–1,1–fluorocloropropenă
$Z_{Cl} > Z_F \quad Z_C > Z_H$

Metode de obţinere. Alchenele, spre deosebire de alcani, sunt foarte rar întâlnite în natură. În petrol, ele nu au fost identificate. În regnul vegetal se găsesc în cantităţi mici sub formă de hidrocarburi polinesaturate (de exemplu, busuiocul conţine o polienă cu 8 duble legături).

Întrucât alchenele nu se găsesc în stare liberă în natură, practic, se obţin prin reacţii de eliminare.

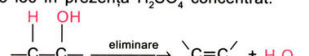
O astfel de reacţie se poate reprezenta:





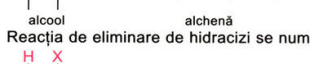
Într-o reacţie de eliminare doi atomi fixaţi la atomi de carbon vecini sunt îndepărtaţi şi înlocuiţi cu o dublă legătură.

Eliminarea apei din alcooli se numeşte deshidratare şi are loc în prezenţa H_2SO_4 concentrat.



alcool alchenă

Reacţia de eliminare de hidracizi se numeşte dehidrohalogenare.



derivat halogenat alchenă

REZOLVĂ ŞI ÎNVAŢĂ!

● Scrie ecuaţiile reacţiilor de descompunere termică ale propanului şi hexanului. Stabileşte clasele de substanţe cărora le aparţin produşii de reacţie rezultaţi. Ce importanţă au aceste reacţii?

2.3.2. Proprietăți fizice

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

O alchenă este cu atât mai stabilă cu cât atomii de carbon ai dublei legături sunt mai substituiți, stabilitate care se reflectă în valorile căldurilor de formare.

Alchene	ΔH_f°, kJ/mol
C_2H_4 (g) etenă	52,3
C_3H_6 (g) propenă	20,4
C_4H_8 (g) 1–butenă	1,17
C_4H_8 (g) *cis* 2–butenă	– 5,7
C_4H_8 (g) *trans* 2–butenă	– 10,06

Alchenele, ca și alcanii, formează o serie omoloagă, în care proprietățile fizice variază în mod regulat o dată cu creșterea numărului atomilor de carbon. Se găsesc în toate stările de agregare: primii trei termeni sunt gaze (C_2 – C_4), următorii (C_5 – C_{18}) sunt lichizi, iar termenii superiori sunt solizi.

Punctele de fierbere ale alchenelor sunt mai coborâte decât ale alcanilor cu același număr de atomi de carbon, în timp ce densitățile lor sunt mai mari.

Denumire	Formulă	*p.t.* (°C)	*p.f.* (°C)
etenă	$CH_2=CH_2$	– 169	–103
propenă	$CH_3—CH=CH_2$	– 185	– 48
1–butenă	$CH_2=CH—CH_2—CH_3$	– 130	– 6
cis–2–butenă	$CH_3—CH=CH—CH_3$	– 139	– 4
trans–2–butenă	$CH_3—CH=CH—CH_3$	– 106	+ 0,9
izobutenă	$CH_3—C(CH_3)=CH_2$	– 141	– 7

REȚINE!

- Proprietățile caracteristice ale alchenelor sunt determinate de existența dublei legături în moleculă.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Alchenele au gradul de nesaturare, $I_n = 1$.

2.3.3. Proprietăți chimice

Sub aspectul proprietăților chimice, alchenele se diferențiază mult de alcani.

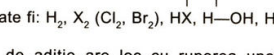
Reactivitatea dublei legături $\rangle C=C\langle$ este mult mai mare decât a legăturii simple carbon-carbon.

Principala caracteristică a legăturii duble este de a fi *nesaturată*, adică de a da reacții de adiție cu desfacerea legăturii π.

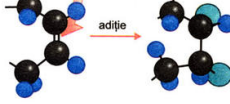
Dubla legătură, datorită reactivității ei crescute, determină proprietățile chimice ale alchenelor. Reacțiile au loc fie cu desfacerea legăturii π, fie cu ruperea totală a dublei legături (σ și π).

Reacția de adiție

Schema generală după care decurge o reacție de adiție poate fi reprezentată astfel:



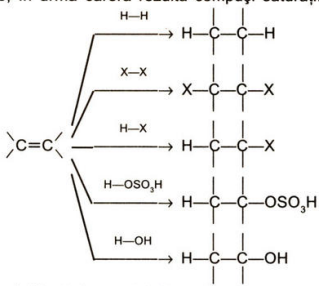
unde AB poate fi: H_2, X_2 (Cl_2, Br_2), HX, H—OH, H—OSO_3H etc.



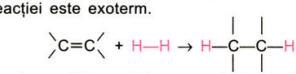
Modelarea reacției de adiție.

Reacția de adiție are loc cu ruperea unei legături covalente de tip π și fixarea fragmentelor de reactant la atomii de carbon implicați în dubla legătură. În reacția de adiție se conservă scheletul moleculei.

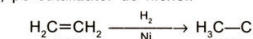
În schema de mai jos se regăsesc cele mai importante reacții de adiție, în urma cărora rezultă compuși saturați.



➢ *Adiția hidrogenului.* Reacția comportă două etape. Prima etapă este endotermă și constă în ruperea legăturii π din alchenă și a legăturii σ din molecula hidrogenului; a doua etapă, exotermă, constă în formarea celor două legături σ (C—H) din alcan. Bilanțul energetic global al reacției este exoterm.

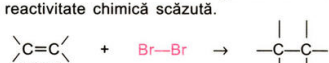


Hidrogenul se adiționează în prezență de catalizatori (metale fin divizate), Ni, Pt, Pd. Adiția hidrogenului la etenă are loc la o temperatură de 150-200°C, pe catalizator de nichel.

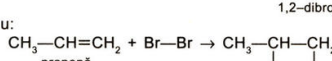


Una dintre aplicațiile industriale ale reacției de hidrogenare este reacția de transformare a uleiurilor vegetale (nesaturate) în grăsimi comestibile (margarina).

➢ *Adiția halogenilor.* Dintre halogeni, numai clorul și bromul se adiționează direct la etenă, chiar la temperatura camerei, cu formarea unui derivat dihalogenat vicinal (doi atomi de carbon vecini). Fluorul este un oxidant puternic și produce distrugerea moleculei, în timp ce iodul are o reactivitate chimică scăzută.



Exemplu:



REȚINE!

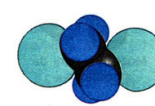
Dubla legătură este o grupă funcțională deoarece reprezintă un centru al reactivității realizat prin polarizarea legăturii π.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

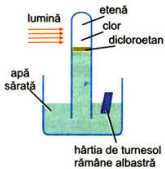
- **Reacția de hidrogenare are loc în cataliză eterogenă.**
- **În reacția de hidrogenare unul dintre catalizatorii folosiți este Ni Raney. Acesta este un aliaj de Ni și Al tratat, la cald, cu o soluție de NaOH, care reacționează numai cu aluminiul pe care îl transformă în aluminat. Nichelul rămâne în acest caz foarte fin divizat.**

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

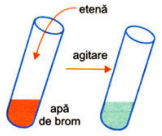
- **Scrie ecuația reacției de hidrogenare a 3,4–dimetil–3–hexenei.**



Modelul derivatului dihalogenat vicinal al etenei, 1,2–dicloroetan.



Clorurarea etenei.



Decolorarea apei de brom se utilizează la recunoașterea hidrocarburilor nesaturate.

REȚINE!

- **Adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice este orientată. Este o reacție regioselectivă (un produs se obține majoritar).**

Modelul clorurii de izopropil.

Adiția clorului și bromului la etenă

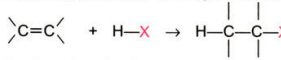
Pentru a realiza adiția clorului și bromului la etenă, în prima etapă este necesar să obții etena prin eliminarea apei din etanol, în prezența acidului sulfuric, la cald. Ia o eprubetă prevăzută cu un tub recurbat și introdu 2-3 mL alcool etilic; adaugă 2-3 mL acid sulfuric concentrat și câteva bucăți mici de porțelan. Încălzește cu atenție eprubeta.

Etena care se degajă introdu-o într-o eprubetă în care ai obținut în prealabil clor (v. figura alăturată).

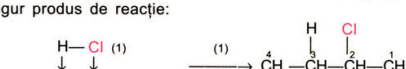
Barbotează etena într-o eprubetă cu apă de brom și apoi într-o eprubetă cu brom în CCl_4 până la decolorarea soluțiilor.

Observă fenomenele care au loc, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și denumește produșii obținuți.

➢ *Adiția hidracizilor.* Acidul clorhidric și bromhidric se adiționează direct la dubla legătură, generând derivați monohalogenați saturați.

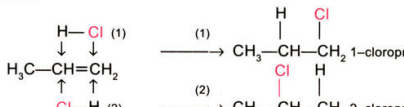


La alchenele simetrice (egal substituite la atomii de carbon ai dublei legături), adiția hidracizilor este neorientată, conduce la un singur produs de reacție:



În ambele cazuri din 2–butenă rezultă același produs: 2–clorobutan.

La alchenele nesimetrice, adiția hidracizilor conduce la doi izomeri:

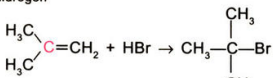


Experimental, s-a demonstrat că, din propenă, se obține un amestec, în care 2–cloropropanul este majoritar.

Regioselectivitatea acestei reacții este cunoscută încă din anul 1870, când chimistul rus *Markovnikov* a enunțat-o ca o regulă empirică.

La adiția unui compus de tipul HA la o alchenă nesimetrică, fragmentul A se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.

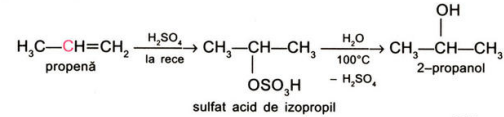
propenă
atomul cel mai sărac în hidrogen



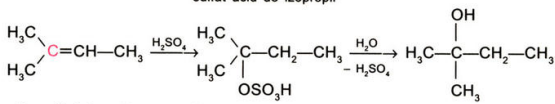
izobutenă bromură de terțbutil

- *Adiția apei* se realizează în prezența acidului sulfuric concentrat și conduce la alcooli.

Pentru alchenele nesimetrice, reacția decurge conform regulii lui *Markovnikov.*



propenă 2–propanol
sulfat acid de izopropil



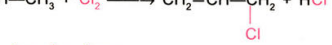
2–metil–2–butenă sulfat acid de 2–metil–2–butil 2–metil–2–butanol

Reacția de substituție în poziția alilică

La temperatură obișnuită, reacția de adiție a halogenilor la dubla legătură decurge mult mai ușor decât reacția de substituție a unui atom de hidrogen de la un atom de carbon saturat.

La temperatură ridicată este posibilă reacția de substituție la atomul de carbon saturat din poziția vecină dublei legături (α, alilică). Reacția de substituție la această temperatură este mai rapidă și devine reacție principală.

La tratarea propenei cu clorul, la 400-500°C, se formează produsul de substituție clorură de alil (α–cloropropenă):



Reacția de polimerizare

Reacția de polimerizare reprezintă un proces de adiție repetată a moleculelor aceluiași compus nesaturat:

$$n\text{A} \rightarrow -(\text{A})_n-$$

Moleculele care intră în reacție se numesc *monomeri*, iar produsul

Amintește-ți!

Acidul clorhidric este o moleculă covalentă polară.

REȚINE!

- Regula lui Markovnikov se aplică în cazul adiției oricărui compus de tipul HA ($\overset{\delta+}{\text{H}}—\overset{\delta-}{\text{A}}$): H—X; H—OH; H—$OSO_3H$ la alchene asimetrice.
- Prin adiția apei la etenă se obține etanol.
- Poziția vecină unei duble legături se numește poziție alilică (α).

poziție alilică

- Poli-mer (lb. greacă) = mai multe unități.

rezultat *polimer*. Numărul de molecule *n* este *gradul de polimerizare* şi reprezintă numărul de molecule de monomer incluse în molecula polimerului.

În funcţie de valoarea gradului de polimerizare se disting:

- polimeri inferiori, în care *n* are valori mici, 2, 3, 4 (dimeri, trimeri, tetrameri);
- polimeri înalţi, în care *n* are valori foarte mari (câteva sute sau chiar mii).

Polimerii înalţi sunt formaţi din molecule uriaşe, numite macromolecule (de exemplu, cauciucul).

Cel mai simplu polimer cunoscut este polietena, care se formează prin adiţia repetată a mai multor molecule de etenă.

$$n\ CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{polimerizare}} -(CH_2{-}CH_2)_n-$$

unitate de monomer — polietilena

Polimerii care rezultă printr-o reacţie de adiţie repetată se numesc şi *polimeri de adiţie*.

Cei mai utilizaţi monomeri sunt cei care conţin în moleculă un radical vinil: $CH_2{=}CH{-}$. Aceştia sunt cunoscuţi sub denumirea de monomeri vinilici:

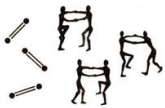
$$n\ H_2C{=}\underset{\displaystyle A}{CH} \rightarrow -\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle A}{CH}\right)_n-$$

Majoritatea monomerilor vinilici se prepară din acetilenă ($HC{\equiv}CH$), prin reacţii de adiţie. Produşii de polimerizare sunt, în general, solizi. După comportarea la căldură, polimerii pot fi:

- termoplastici, se înmoaie la căldură şi pot fi turnaţi în diferite forme, iar la răcire se întăresc şi devin rezistenţi;
- termorezistenţi, nu se înmoaie la căldură, se prelucrează mecanic.

REŢINE!

- Un polimer este o moleculă rezultată prin repetarea unei unităţi structurale numită monomer.



- $CH_2{=}\underset{\displaystyle A}{CH}$

monomer vinilic

Polimerii vinilici au formula generală $-(CH_2{-}\underset{\displaystyle A}{CH})_n-$, unde A este o grupă monovalentă.

- Polimerii care au proprietăţi elastice, sunt *elastomerii*. Elasticitatea este proprietatea unei substanţe de a suferi alungiri sub acţiunea unor forţe relativ slabe şi de a reveni la dimensiunile iniţiale la încetarea aplicării forţei.

Numele monomerului	Formula monomerului	Polimer	Numele polimerului
etenă	$CH_2{=}CH_2$	$-(CH_2{-}CH_2)_n-$	polietenă
propenă	$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\right)_n-$	polipropenă
clorură de vinil	$CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{CH}$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH}\right)_n-$	policlorură de vinil
stiren	$CH_2{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}\right)_n-$	polistiren
acrilonitril	$CH_2{=}\underset{\displaystyle C{\equiv}N}{CH}$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle C{\equiv}N}{CH}\right)_n-$	poliacrilonitril (melană)
tetrafluoroetenă	$F_2C{=}CF_2$	$-(F_2C{-}CF_2)_n-$	teflon

Reacția de oxidare

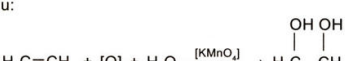
Dubla legătură este sensibilă la acțiunea agenților oxidanți. Procesul poate decurge în două moduri:

– cu scindarea legăturii π (conservarea catenei de atomi de carbon), *oxidare blândă;*

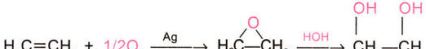
– cu scindarea dublei legături (ruperea catenei de atomi de carbon), *oxidare energică*.

➢ *Oxidarea blândă.* Sub acțiunea soluției apoase de permanganat de potasiu (neutră sau alcalină) ca sursă de oxigen se adiționează (în aparență) două grupe hidroxil și rezultă un diol vicinal:

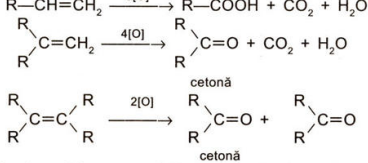
Exemplu:



Prin oxidarea etenei cu oxigenul din aer (metoda industrială), în prezența Ag drept catalizator, rezultă intermediar un eter ciclic (epoxid), care se transformă ușor în diol:



➢ *Oxidarea energică.* În prezența unor agenți oxidanți puternici, cum ar fi permanganatul de potasiu sau dicromatul de potasiu în soluții concentrate la cald și în prezența acidului sulfuric, dubla legătură se rupe, generând compuși (cu molecule mai mici) cu funcțiuni oxigenate. Ca agent oxidant se mai poate folosi și CrO_3 (anhidrida cromică) în CH_3COOH (acid acetic) concentrat cu sau fără adaos de H_2SO_4. În funcție de structura alchenei rezultă diferiți produși de oxidare: acizi, cetone, CO_2 și apă.

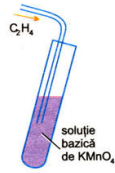


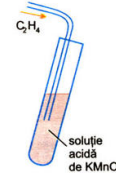
Reacția de oxidare energică servește la determinarea poziției dublei legături în molecula alchenei.

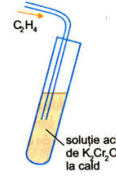
REȚINE!

- Prin oxidare blândă se scindează legătura π
- Prin oxidare energetică se scindează legătura dublă ($\sigma - \pi$)

- Ca agenți oxidanți în reacția de oxidare blândă se folosește $KMnO_4$ în mediu apos sau bazic (reactiv Bayer) sau oxigenul din aer.
- Ca agenți oxidanți în reacția de oxidare energică se folosește $KMnO_4$ în mediu acid sau $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid.
- O structură de tipul se numește epoxid. Epoxizii sunt foarte reactivi; prin hidroliză se transformă în dioli (glicoli).







Oxidarea etenei.

Experimentează și învață

➢ Într-o eprubetă care conține 2 mL soluție de $KMnO_4$ 0,5% adaugă un volum egal de soluție Na_2CO_3 0,5%; barbotează etena obținută conform experienței descrise la pagina 46. Vei observa apariția unui precipitat brun de MnO_2 și decolorarea soluției.

➢ Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție $KMnO_4$ 0,5% la care adaugă 1 mL soluție H_2SO_4 concentrat. Agită amestecul și barbotează etena. Observă fenomenul care are loc.

➢ Într-o eprubetă în care ai introdus 2 mL soluție $K_2Cr_2O_7$ 0,5% și 1 mL soluție H_2SO_4 concentrat barbotează etena până la apariția unei colorații verzi.

Explică fenomenele care au loc în cele trei experiențe descrise și scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

● Stabilește specia care se oxidează și cea care se reduce (agentul oxidant și agentul reducător) în următoarele ecuații redox:

$$2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3[O]$$

$$2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow \underset{\text{manganat de potasiu}}{2K_2MnO_4} + H_2O + [O]$$

● Scrie produșii de reacție și calculează coeficienții următoarelor ecuații chimice, știind că în reacție se formează oxigen atomic [O].

$KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

● Care sunt produșii oxidării energice ai alchenei cu formula:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3\ ?$$

● Știind că la oxidarea energică cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid a unei alchene s-au obținut doi acizi organici, unul cu trei atomi de carbon (propanoic) și unul cu cinci atomi de carbon (pentanoic), stabilește structura alchenei.

➢ *Arderea – combustia.* La fel ca și alcanii, alchenele sunt substanțe combustibile (ard în oxigen, cu formare de dioxid de carbon și apă):

$$C_nH_{2n} + 3n/2O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + Q$$

Reacția de ardere a alchenelor este o oxidare distructivă (combustie), care are loc cu degajare de căldură.

Astfel, prin ardere, un mol de etenă degajă 1380 kJ.

$$H_2C=CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$$

● Calculează volumul de propenă (c.n.) care se oxidează cu următoarele soluții:

1 L soluție apoasă $KMnO_4$ 0,5 *M*;

1 L soluție acidă $KMnO_4$ 0,5 *M*;

1 L soluție acidă $K_2Cr_2O_7$ 0,5 *M*.

REȚINE!

● Reacția generală de combustie a unei alchene:

$$C_nH_{2n} + 3/2\ nO_2 \downarrow nH_2O + nCO_2$$

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

Studiu de caz

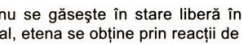
Etena, C_2H_4

Primul termen al seriei omoloage a alchenelor este etena (etilena), C_2H_4.

➢ Etena nu se găseşte în stare liberă în natură.

➢ Industrial, etena se obţine prin reacţii de descompunere termică a alcanilor.

În laborator, etena se obţine prin eliminare de apă din etanol (C_2H_5—OH), în prezenţa H_2SO_4 concentrat, la cald (v. pag. 46).



$$CH_2(H)—CH_2(OH) \xrightarrow[t°C]{H_2SO_4} H_2C=CH_2 + H_2O$$

➢ În condiţii normale, este o substanţă gazoasă, inodoră, insolubilă în apă, solubilă în solvenţi organici (alcooli).

Dintre proprietăţile specifice ale etenei menţionăm:

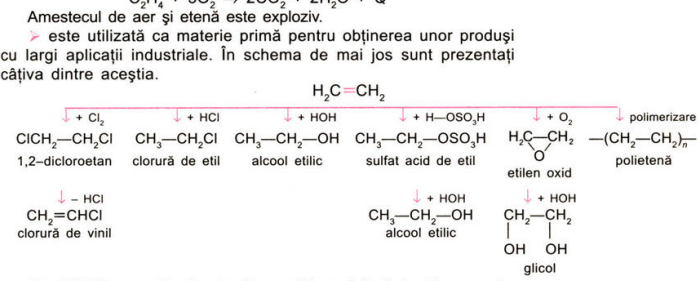
➢ este o hidrocarbură nesaturată cu o dublă legătură; reacţiile caracteristice etenei sunt *cele specifice hidrocarburilor nesaturate*: adiţie, polimerizare şi oxidare.

➢ arde cu o flacără mai puţin clară decât metanul datorită conţinutului mai mare în carbon.

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$$

Amestecul de aer şi etenă este exploziv.

➢ este utilizată ca materie primă pentru obţinerea unor produşi cu largi aplicaţii industriale. În schema de mai jos sunt prezentaţi câţiva dintre aceştia.



Cantităţi însemnate de etenă se utilizează în industria maselor plastice. Astfel, prin polimerizarea în fază lichidă, la presiune ridicată (1000 – 2000 atm), se obţine polietena:

$$n(CH_2=CH_2) \rightarrow —(CH_2—CH_2)_n—$$

etenă — polietenă

Gradul de polimerizare al etenei atinge valori cuprinse între 1 000 şi 2 000.

Polietena obţinută la presiune medie este o substanţă de culoare albă, transparentă, flexibilă, rezistentă la agenţi chimici, cu rezistenţă mecanică şi electrică mare, care se topeşte la temperatura de 130°C. Se utilizează sub formă de folii sau saci pentru ambalarea unor produse, vase de laborator, jucării, precum şi la protejarea plantelor cultivate în sere.

- Monomerii vinilici sunt derivaţi ai etenei şi au structura $CH_2=CH(X)$

- În structura polimerilor vinilici există zone unde macromoleculele polimerului sunt aşezate regulat; ele se numesc cristalite.

Lanţuri de polietenă aranjate sub formă de cristalite.

Folie de polietilenă.

Învață repetând

- Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate, care conțin în moleculă o singură dublă legătură.
- Alchenele conțin în moleculă cu doi atomi de hidrogen mai puțin decât alcanii cu același număr de atomi de carbon; formula lor generală este C_nH_{2n}.
- Primul termen al seriei omoloage a alchenelor este etena, C_2H_4, sau etilena.
- Legătura dublă este formată prin punerea în comun a două perechi de electroni.
- Fiecare atom de carbon implicat în dubla legătură formează trei legături σ care se găsesc în același plan și care formează între ele un unghi de 120°.
  Planul legăturii π este orientat perpendicular pe planul legăturii σ.
- Alchenele prezintă următoarele tipuri de izomerie:
  – de poziție, prin schimbarea poziției dublei legături în catenă;
  – de catenă, cu izoalchenele;
  – geometrică, care depinde de poziția substituenților în raport cu planul dublei legături.
- Principala caracteristică a dublei legături este aceea de a fi „nesaturată". Procesul de „saturare" al dublei legături se realizează prin scindarea legăturii π și adiția unor produși de tipul A—A (H_2, X_2) sau A—B (H—X, H—OH, H—OSO_3H).
  ➢ Reacția de adiție la alchenele simetrice (R—CH=CH—R) este neorientată.
  ➢ Adiția la alchenele nesimetrice (R—CH=CH_2) a reactanților de tipul HA se face orientat, conform regulii lui *Markovnikov*; adiția hidrogenului se face la atomul de carbon al dublei legături cel mai puțin substituit, iar adiția restului A la atomul de carbon cel mai substituit.
- Moleculele alchenelor pot reacționa între ele printr-o reacție de adiție repetată, numită polimerizare, cu formarea unor produși, numiți polimeri. Masa moleculară a acestora este egală cu suma maselor moleculare ale moleculelor intrate în reacție, numite monomeri $nA \rightarrow -(A)_n-$.
- Alchenele reacționează ușor cu diferiți agenți oxidanți (O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$), ceea ce le deosebește net de hidrocarburile saturate. Produșii de reacție pot fi diferiți în funcție de condițiile de reacție.
  ➢ Reactivul Bayer ($KMnO_4$, în mediu bazic) este specific legăturii π (oxidare blândă).
  ➢ Prin oxidare blândă, alchenele formează produși de oxidare în care lanțul hidrocarbonat se conservă.
  ➢ Oxidarea energică se mai numește și oxidare distructivă, deoarece are loc cu ruperea catenei de atomi de C.
  ➢ Sub acțiunea oxidanților energici ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, în mediu acid) se scindează legătura dublă. În funcție de produșii de reacție obținuți se poate stabili poziția dublei legături în moleculă.
  ➢ Prin combustia în aer a alchenelor se formează dioxid de carbon și apă cu eliberare de energie.
- Din punct de vedere industrial, cei mai importanți termeni din clasa alchenelor sunt: etena, propena, butena și izobutena, prin prelucrarea cărora se obțin produși cu multiple utilizări industriale și casnice.
- Multe substanțe ce conțin duble legături etilenice joacă un rol important în procese vitale. De exemplu, retinalul este o substanță ce conține cinci duble legături și care suferă o izomerizare *cis-trans* în cursul unor reacții și asigură în acest fel vederea.

Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. De ce formula generală a alchenelor este C_nH_{2n}?
2. Ce tipuri de izomeri prezintă 1–butena? Dar 2–butena?
3. Ce asemănări și deosebiri există între adiția HCl la etenă și propenă?
4. Cum definești reacția de polimerizare? Cum se numesc produșii de reacție?
5. Care sunt agenții oxidanți utilizați în reacțiile de oxidare ale alchenelor?
6. Care este legătura implicată în oxidarea blândă a alchenelor? Dar în oxidarea energică?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

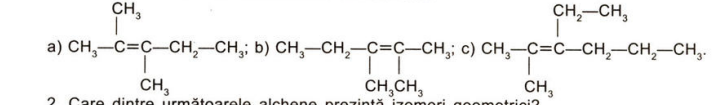
1. Radicalul alil se obține din ... prin extragerea unui atom de hidrogen de la .....
2. Prin eliminare de HBr din 2–metil–2–bromobutan rezultă majoritar .....
3. În cataliza eterogenă, alchena și catalizatorul sunt .....
4. La oxidarea energică a 2,3–dimetil–2–pentenei rezultă .....

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. La încălzirea la 600°C a unui alcan cu 8 atomi de carbon rezultă alchene numai prin reacția de dehidrogenare.
2. Prin oxidarea blândă a 2–pentenei rezultă acid acetic și acid propanoic.
3. În molecula polietenei există legături π.
4. Regula lui Markovnikov precizează că, la adiția hidracizilor la alchene, atomul de halogen se adiționează preferențial la atomul de carbon mai bogat în hidrogen.

IV. Rezolvă.

1. Stabilește denumirea următoarelor hidrocarburi.



2. Care dintre următoarele alchene prezintă izomeri geometrici?
a) 2–metil–2–butenă; b) 3–metil–1–butenă c) 2–hexenă?
Scrie formulele structurale ale acestora.
3. O alchenă A cu formula moleculară C_4H_8 adiționează apă în prezența acidului sulfuric și formează alcoolul B (C_4H_9OH). Alcoolul B elimină apa în prezența acidului sulfuric, la 180°C și formează alchena C, cu formula moleculară C_4H_8, diferită de A. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice, identificați substanțele notate cu litere și precizați rolul acestora.
4. Alchena X adiționează un mol de hidrogen (în prezența Ni) și rezultă compusul 3,6–dimetiloctan. Prin oxidarea energică a aceleiași hidrocarburi X se obține un singur produs liniar, acidul cu formula $C_5H_{10}O_2$. Ce structură i se poate atribui hidrocarburii X?
5. 2 g amestec pentan-pentenă decolorează 20 mL soluție 1 *M* de brom în CCl_4. Care este conținutul procentual în componenți ai amestecului?

R. 70% alchenă, 30% alcan.

6. Stabilește volumul de CO_2, care rezultă la combustia a 0,5 L etenă (c.n.), și volumul de aer necesar combustiei.

R. 1 L CO_2; 7,5 L aer.

7. Câte grame soluție $KMnO_4$ de concentrație 20% sunt necesare pentru a oxida etena obținută din 9,2 g alcool etilic în mediu neutru?

R. 94,66 g soluție 20% $KMnO_4$.

Extindere

Alcadiene

Hidrocarburile nesaturate care conțin în moleculă două duble legături se numesc alcadiene sau diene.

Formula generală a alcadienelor este: C_nH_{2n-2}.

Două duble legături pot ocupa într-un lanț de atomi de carbon trei poziții relative una față de cealaltă:

- *Legături cumulate*, legăturile duble sunt vecine, —C=C=C—. Primul termen al seriei este propandiena, $H_2C=C=CH_2$, denumită curent alena; este un compus instabil, care se transformă ușor în alchina corespunzătoare.
- *Legături conjugate*, legătura dublă alternează cu o legătură simplă,

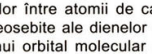
Primul termen al seriei de omologi este 1,3–butandiena,
$H_2C=CH—CH=CH_2$, cunoscută sub numele de butadiena.

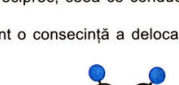
- *Legături izolate (disjuncte)*, legăturile duble sunt despărțite de cel puțin două legături simple,

Dintre diene mai importante sunt dienele *conjugate*. Ca exemplu menționăm butadiena, $H_2C=CH—CH=CH_2$.

Electronii π ai dublelor legături interacționează reciproc, ceea ce conduce la modificarea lungimilor legăturilor între atomii de carbon.

Proprietățile deosebite ale dienelor conjugate sunt o consecință a delocalizării electronilor π, cu formarea unui orbital molecular extins.




Modelul moleculei de butadienă.

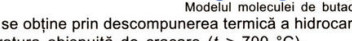
Industrial, butadiena se obține prin descompunerea termică a hidrocarburilor la temperatură mai înaltă decât temperatura obișnuită de cracare (t > 700 °C).

Dienele dau toate reacțiile caracteristice alchenelor.

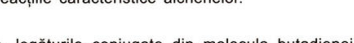
Reacția de adiție

În reacția de adiție, legăturile conjugate din molecula butadienei se comportă ca un sistem nesaturat unitar, în care adiția se face în mod frecvent în pozițiile marginale 1, 4, iar în pozițiile 2, 3 apare o dublă legătură.

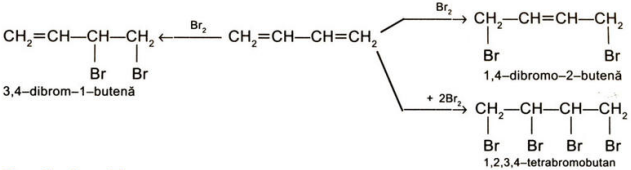
➢ *Adiția hidrogenului* se realizează cu hidrogen în „stare născândă" (hidrogenul se formează prin reacția dintre un metal și un acid sau din reacția sodiului cu un alcool inferior).



➢ *Adiția halogenilor* (clor sau brom) are loc ca și adiția hidrogenului în pozițiile 1, 4.



Tratarea butadienei cu brom conduce la 1,4–dibromo–2–butenă, ca produs majoritar.
În exces de brom saturarea legăturii π este totală.



Reacția de oxidare

Butadiena se poate oxida la fel ca și alchenele.

- *Oxidarea blândă* cu $KMnO_4$ în mediu bazic conduce la obținerea unui diol:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow{[KMnO_4]} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

1,4–dihidroxi–2–butenă

În exces de reactiv se scindează și legătura π din pozițiile 2, 3:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2[O] + H_2O \xrightarrow{[KMnO_4]} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

1,2,3,4–tetraxidroxibutan (butantetrol)

- *Oxidarea energică* cu $KMnO_4$ în mediu acid are loc cu scindarea legăturilor duble:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 10[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \underset{\text{acid oxalic}}{HOOC{-}COOH} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Acidul oxalic rezultat se poate oxida în exces de reactiv la CO_2 și H_2O.

Reacția de polimerizare

Polimerizarea dienelor decurge printr-o reacție de adiție repetată în pozițiile 1, 4.

Dienele conjugate simple, de tipul butadienei, suferă reacția de polimerizare, conform schemei generale:

$$n\ \underset{\text{butadiena}}{H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{polibutadiena}}{-(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n-}$$

Polibutadiena este un elastomer și are proprietăți asemănătoare cauciucului.

Dacă în procesul de polimerizare participă monomeri diferiți, procesul se numește *copolimerizare*. Reacția de copolimerizare poate fi reprezentată astfel:

$$n(xA + yB) \rightarrow -[(A)_x{-}(B)_y]_n-$$

unde A și B sunt monomeri, iar x și y reprezintă numărul de unități din fiecare monomer.
Reacția de copolimerizare are largi aplicații în industria cauciucului.

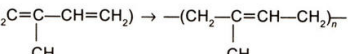
De exemplu, butadiena se copolimerizează cu monomerul vinilic acrilonitril ($H_2C{=}\overset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{CH}}$), reacție în urma căreia se formează copolimerul butadiennitrilic (cauciuc sintetic).

$$n(x\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + y\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{CH}}) \rightarrow -\left[\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_x{-}\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\right)_y\right]_n-$$

Alternarea resturilor de monomeri în polimer este întâmplătoare.

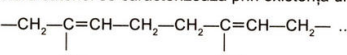
Cauciucul natural și sintetic

Cauciucul natural este un polimer liniar, cu formula $-(C_5H_8)_n-$, aceeași cu a compusului rezultat prin polimerizarea izoprenului.



izopren — poliizopren (cauciuc)

Structura catenei se caracterizează prin existența unor legături duble în lanțul poliizoprenic.



Cauciucul natural este izomerul *cis*, în timp ce gutaperca, o altă varietate de cauciuc, este izomerul *trans*.

Masa moleculară medie a cauciucului este cuprinsă între 60 000 și 350 000 și corespunde unui grad de polimerizare de 1 000 până la 5 000.

Cauciucul natural se găsește sub forma unei dispersii coloidale, numită „latex", în tulpinile a peste 500 de specii de plante. Dintre acestea important este arborele de cauciuc, *Hevea brasiliensis*, originar din Brazilia, transportat ulterior în Vietnam, Malaezia și Indonezia (Extremul Orient).

Cauciucul se obține din latex prin precipitarea acestuia cu acid acetic sau formic; precipitatul astfel obținut, numit crep, este supus unui tratament mecanic de omogenizare, după care se trage în foi și se usucă. Proprietatea polimerului de a suferi alungiri mari de 700-800%, sub acțiunea unor forțe relativ slabe, și de a reveni la dimensiunile inițiale, la încetarea aplicării forței, se numește *elasticitate*.

Cauciucul este solubil în hidrocarburi (benzen, benzină, terebentină) și în compuși halogenați (cloroform, $CHCl_3$); în soluție de alcool, cauciucul precipită.

Procesul de tratare a cauciucului cu sulf la 130-145°C și cu alte adaosuri (negru de fum, antioxidanți) se numește *vulcanizare*. În urma acestui proces crește rezistența mecanică și elasticitatea între macromoleculele vecine ale cauciucului se stabilesc legături sau punți formate din atomi de sulf, de tipul —S—S—.

Prin vulcanizarea cauciucului cu cantități mai mari de sulf (25-40%) se obține un compus dur, cu o rezistență mecanică deosebită, numit ebonită. Datorită proprietăților electroizolante și anticorosive, ebonita are multiple utilizări practice în electrotehnică.

Necesarul tot mai mare de cauciuc a stimulat cercetările în acest domeniu și a condus la obținerea mai multor sortimente de cauciuc sintetic:
- copolimerul butadien-stiren;
- polipentadiena;
- poliizoprenul de sinteză.

Industria cauciucului se bazează pe reacția de copolimerizare a butadienei cu stirenul (feniletenă), când se obține cauciucul butadien-stirenic.

Proprietățile cauciucului l-au făcut indispensabil civilizației moderne.

REȚINE!

- Reacția de polimerizare este reacția la care participă un singur tip de monomer.

$$nA \rightarrow -(A)_n-$$

- Reacția de copolimerizare este reacția la care participă două sau mai multe tipuri de monomeri în aceeași proporție sau în proporții diferite.

2.4. Alchine

2.4.1. Definiție. Nomenclatură. Structură. Izomerie

Hidrocarburile nesaturate care conțin ca grupă funcțională o triplă legătură în moleculă se numesc alchine.

Formula generală a alchinelor este: C_nH_{2n-2}.

Dând lui *n* valori succesive se obține *seria omoloagă* a alchinelor.

Nomenclatură

Denumirea alchinelor izomere se formează de la numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon prin înlocuirea sufixului *-an* cu sufixul *-ină*.

Numărul atomilor de carbon	Formula alcanului	Denumirea alcanului	Formula alchinei	Denumirea alchinei
2	C_2H_6	et*an*	C_2H_2	et*ină* (acetilenă)
3	C_3H_8	prop*an*	C_3H_4	prop*ină*
4	C_4H_{10}	but*an*	C_4H_6	but*ină*
5	C_5H_{12}	pent*an*	C_5H_8	pent*ină*

Numele de *hidrocarburi acetilenice*, folosit frecvent pentru alchine, provine de la numele uzual dat primului termen al seriei C_2H_2, acetilena.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

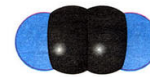
- Stabilește denumirea termenilor C_5-C_{10} din seria omoloagă a alchinelor.

Amintește-ți!

- Atomii între care se formează o legătură triplă pun în comun trei perechi de electroni :N⋮⋮N:
- Legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π.

H••C⋮⋮C••H

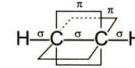
H—C≡C—H



Formule și modele ale acetilenei.

Structură

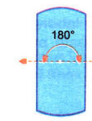
Factorul care determină structura și proprietățile alchinelor este tripla legătură.



Legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π. Planurile celor două legături π sunt perpendiculare pe planul legăturii σ.

Atomii de carbon implicați în legătura triplă sunt coliniari (unghi de 180° între valențe).

Rotirea în jurul legăturii triple este blocată datorită existenței celor două legături π, care sunt rigide.



C_2H_2

Izomerie

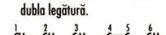
- *Izomeria de poziție* este determinată de locul triplei legături în catenă. Primul termen din seria omoloagă a alchinelor, care prezintă izomerie de poziție este butina:

$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ — 1–butină

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ — 2–butină

REȚINE!

- Denumirea alchinelor se stabilește prin numerotarea catenei astfel ca atomul de carbon implicat în tripla legătură să aibă cel mai mic indice. Se menționează locul, numărul și tipul radicalilor grefați pe catena de bază.
- Dacă într-o moleculă există simultan o dublă și o triplă legătură, cea care determină numerotarea este dubla legătură.



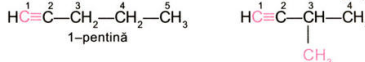
1–hexenă–4–ină

- Radicalul monovalent, care se obține din acetilenă prin îndepărtarea unui atom de hidrogen, se numește *etinil* $HC\equiv C-$, iar radicalul $HC\equiv C-CH_2-$, derivat de la propină, se numește *propargil*.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

Poziția triplei legături în catenă este marcată de o cifră, care este numărul primului atom de carbon implicat în tripla legătură.

- *Izomeria de catenă* este determinată de ramificarea lanțului de atomi de carbon. Primul termen din seria omoloagă a alchinelor, care prezintă izomerie de catenă, este pentina, C_5H_8.



1–pentină

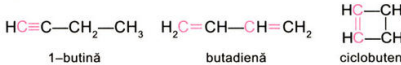
3–metil–1–butină

2–Pentina nu prezintă izomerie de catenă.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Alchinele au aceeași cifră de nesaturare ca și alcadienele și cicloalchenele, deoarece din structura lor lipsesc 4 atomi de hidrogen, în raport cu structura alcanilor cu același număr de atomi de carbon.

- *Izomeri de funcțiune.* Butina este izomer de funcțiune cu butadiena și ciclobutena.



1–butină butadienă ciclobutenă

Izomerii de mai sus au aceeași formulă moleculară, C_4H_6, dar aparțin unor clase de substanțe diferite.

- Alchinele nu prezintă izomerie de configurație. Explică această afirmație.
- Stabilește izomerii alchinei cu formula moleculară C_6H_{10}.

2.4.2. Metode de obținere

- Acetilena utilizată în industrie provine în cea mai mare parte din metan, prin încălzirea acestuia la temperaturi ridicate (1500°C).

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} C_2H_2 + 3H_2$$

Pentru prima dată, acetilena a fost obținută prin trecerea unui curent de hidrogen printr-un arc electric produs între doi electrozi de cărbune (Berthelot, 1860):

$$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$$

- În laborator, acetilena se obține prin acțiunea apei asupra carburii de calciu (carbid); reacția este puternic exotermă.

$$\underset{\text{carbură de calciu}}{CaC_2} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{acetilenă}}{HC\equiv CH} + \underset{\text{hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2}$$

Carbura de calciu este o substanță cristalină, dură, cenușie, care se obține din var nestins și cărbune, în cuptoare speciale, la temperatură ridicată:

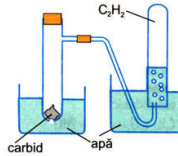
$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^\circ C} CaC_2 + CO$$

Este un compus ionic format din anionul acetilură $^-:C\equiv C:^-$ și cationul Ca^{2+}.

Experimentează și învață

Într-o eprubetă cu tub lateral, care are partea inferioară perforată, introdu puțină vată pe care pune câteva bucățele de carbid; acoperă eprubeta cu un dop etanș și pune-o într-un vas cu apă.

Acetilena astfel obținută o vei culege într-o eprubetă plină cu apă și cufundată într-un cristalizor cu apă. După ce acetilena a dezlocuit toată apa din eprubetă, ridică eprubeta. Aprinde acetilena cu un chibrit și vei constata că arde cu flacără luminoasă, cu mult fum.



Obținerea acetilenei în laborator.

2.4.3. Proprietăți fizice

Primii patru termeni ai seriei de omologi ai hidrocarburilor acetilenice sunt gaze.

Acetilena este un gaz incolor și inodor.

Hidrocarburile acetilenice sunt mult mai solubile în apă, comparativ cu alcanii și alchenele cu același număr de atomi de carbon.

La temperatura camerei, acetilena se dizolvă în apă în raport volumic de 1 : 1; solubilitatea crește mult cu presiunea.

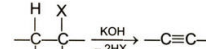
Acetilena, comprimată la presiuni mari, se descompune ușor în elemente cu explozie, chiar la temperaturi joase.

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$$

Pentru a evita orice pericol, acetilena se transportă sub formă de soluție în acetonă (în care este foarte solubilă) sau în cilindri de oțel sub presiune, umpluți cu o masă poroasă îmbibată în acetonă, care împiedică propagarea exploziei.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Alchinele se pot obține din derivați dihalogenați vicinali (atomii de halogen se găsesc la doi atomi de carbon învecinați) prin eliminarea a două molecule de hidracid.



Denumire	*p.f.* (°C)
etină	– 84
propină	– 23,2
1–butină	8,1
2–butină	27

2.4.4. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale alchinelor sunt determinate de prezența triplei legături în moleculă.

Reactivitatea legăturii triple este comparabilă cu cea a legăturii duble. Distanța mică dintre atomii de carbon triplu legați (1,21 Å) creează o densitate electronică crescută între atomii de carbon și o reactivitate considerabilă pentru tripla legătură.

Ca și alchenele, alchinele pot da reacții de adiție, polimerizare și oxidare.

Reacția de adiție

Reacțiile de adiție sunt caracteristice legăturii π; ele decurg în două etape:

– în prima etapă se rupe o legătură π și se formează o alchenă;

– în a doua etapă se scindează legătura π din molecula alchenei și se formează compusul saturat cu același număr de atomi de carbon.

REȚINE!

- Acetilena este hidrocarbura cea mai solubilă în apă. La 0°C un volum de apă dizolvă 1,7 volume de acetilenă.
- Acetilena este mai solubilă în solvenți organici (acetonă) decât în apă.

  La o presiune de 12 atm, 1 volum de acetonă dizolvă 300 volume acetilenă.

REȚINE!

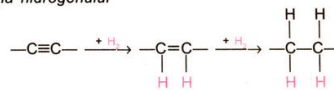
- Acetilena și clorul, în stare gazoasă, reacționează cu explozie cu formare de carbon (fin divizat) și acid clorhidric:

$C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow 2C + 2HCl$

De aceea, reacția se efectuează într-un solvent inert, care preia căldura degajată.

Acetilena se descompune violent sub acțiunea clorului în stare gazoasă, rezultând negru de fum.

➢ *Adiția hidrogenului*



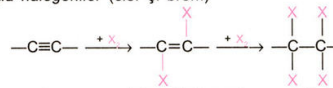
Hidrogenarea acetilenei în prezența catalizatorilor de platină sau nichel fin divizați este totală; ea conduce la etan:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC{\equiv}CH} + 2H_2 \xrightarrow{Pt,\ Ni} \underset{\text{etan}}{H_3C{-}CH_3}$$

Dacă se utilizează un alt catalizator (pe bază de paladiu dezactivat cu Pb sau As), reacția decurge mol la mol, cu formare de etenă:

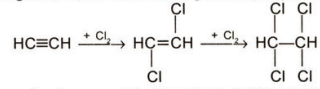
$$\underset{\text{acetilenă}}{HC{\equiv}CH} + H_2 \xrightarrow{Pd\ (dezactivat)} \underset{\text{etenă}}{H_2C{=}CH_2}$$

➢ *Adiția halogenilor* (clor și brom)



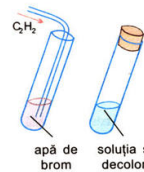
derivat dihalogenat nesaturat — derivat tetrahalogenat

Adiția halogenilor la acetilenă decurge în trepte (în soluție de CCl_4):



acetilenă — 1,2–dicloroetenă — 1,1,2,2–tetracloroetan

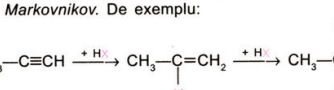
Experimentează și învață



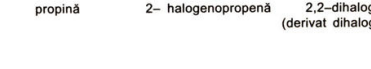
Acetilena obținută din carbură de calciu și apă se barbotează într-o eprubetă cu apă de brom.

Observă fenomenul care are loc și scrie ecuațiile reacțiilor.

➢ *Adiția hidracizilor*



Adiția hidracizilor la alchinele de tipul R—C≡CH are loc conform regulii lui *Markovnikov*. De exemplu:



propină — 2– halogenopropenă — 2,2–dihalogenopropan (derivat dihalogenat geminal).

➢➢ *Adiția* HCl *la acetilenă.* La încălzirea unui amestec de acetilenă și acid clorhidric, în prezență de catalizator (clorură mercurică), se obține monocloroetena (clorură de vinil):

$$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$$

acetilenă — clorură de vinil

Clorura de vinil este un monomer important folosit la obținerea policlorurii de vinil:

$$n\,H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -\left(H_2C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n-$$

La temperatura camerei, policlorura de vinil este o substanță solidă din care se confecționează sticle, țevi rigide, materiale izolante electrice. Dacă se adaugă anumite substanțe (plastifiante) se obține o masă suplă, așa-numita piele artificială.

➢➢ *Adiția* HCN *la acetilenă.* Acetilena adiționează acid cianhidric în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de Cu_2Cl_2 și NH_4Cl, la temperatura de 90°C.

$$HC{\equiv}CH + H{-}CN \rightarrow H_2C{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

acetilenă — acrilonitril (cianură de vinil)

Acrilonitrilul este un monomer prin polimerizarea căruia se obține poliacrilonitrilul, polimer utilizat în industria fibrelor sintetice.

Fibrele sintetice sunt fibrele textile obținute de cele mai multe ori prin reacția de polimerizare a unor compuși organici simpli.

$$n\,H_2C{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -\left(H_2C-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\right)_n-$$

acrilonitril — poliacrilonitril

Polimerizarea se realizează în mediu apos, când rezultă polimeri cu mase moleculare de 35000–50000, din care se obțin fibre sintetice care înlocuiesc lâna.

➢ *Adiția acidului acetic la acetilenă.* Acetilena adiționează CH_3COOH în prezența catalizatorului acetat de zinc, $Zn(CH_3{-}COO)_2$, la temperatura de 200°C.

$$HC{\equiv}CH + CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \rightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}{\underset{|}{CH}}$$

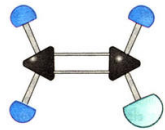
acetilenă — acid acetic — acetat de vinil

Prin polimerizarea acetatului de vinil se obține poliacetatul de vinil, cunoscut sub denumirea de vinacet, utilizat, după o parțială hidroliză, la zugrăvirea pereților.

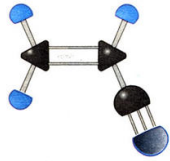
$$n\,H_2C{=}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -\left(H_2C-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}\right)_n-$$

REȚINE!

- Monomerii vinilici sunt monomeri, de tipul: $H_2C{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}$, unde X poate fi: H, $-CH_3$, $-Cl$, $-CN$ (cian), CH_3-COO^- (acetat), $-C_6H_5$ (fenil).



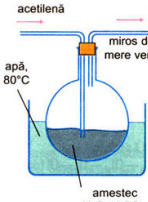
Modelul monomerului clorură de vinil.



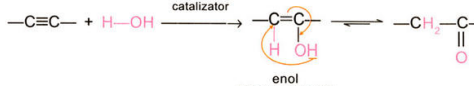
Modelul monomerului cianură de vinil.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

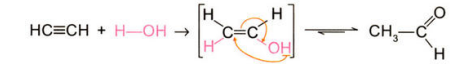
Melana este un copolimer obținut din acrilonitril, divinilbenzen și α–metilstiren.



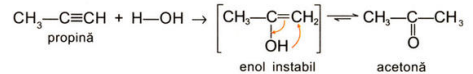
➢ *Adiția apei* la alchine conduce la formarea unui enol în prima etapă. Acesta este instabil și se transformă spontan într-un compus carbonilic:



La trecerea acetilenei printr-o soluție diluată de acid sulfuric, care conține sulfat de mercur, aceasta adiționează o moleculă de apă (reacția *Kucerov*); într-o primă etapă se obține alcoolul vinilic, care este instabil și se transformă în acetaldehidă (compus carbonilic), prin migrarea unui atom de hidrogen de la grupa —OH. Fenomenul este cunoscut sub numele de tautomerie.



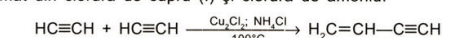
Adiția apei la omologii superiori ai acetilenei are loc conform regulii lui *Markovnikov*.



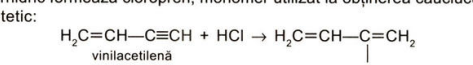
Reacția de polimerizare

Alchinele participă la reacția de polimerizare, formând diferiți produși, în funcție de numărul de molecule și de condițiile de reacție.

➢ *Dimerizarea acetilenei* are loc sub acțiunea unui catalizator format din clorură de cupru (I) și clorură de amoniu.



Vinilacetilena este un compus foarte reactiv, care prin adiția acidului clorhidric formează cloropren, monomer utilizat la obținerea cauciucului sintetic:



➢ *Trimerizarea acetilenei* se realizează prin trecerea acetilenei prin tuburi ceramice, la temperaturi de 600–800°C. În reacție se formează un gudron, care conține ca produs principal benzenul (hidrocarbură aromatică).

REȚINE!

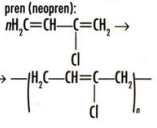
- Prin reacția de adiție a apei la acetilenă se obține acetaldehidă. Acetaldehida este un produs important al industriei chimice; se folosește la obținerea coloranților, a medicamentelor, a produselor sintetice.
- Toți termenii seriei alchinelor formează în reacție cu apa cetone, în afară de acetilenă, care formează aldehida acetică,

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie și denumește produșii care rezultă din reacția 3–metil —1— —butinei cu următoarele substanțe: Br_2, HBr, H_2O.

REȚINE!

- Prin polimerizarea cloroprenului se obține cauciucul sintetic, policloropren (neopren):



Reacția de oxidare

Alchinele se oxidează mai ușor decât alchenele.

Experimentează și învață

➢ Într-o eprubetă în care ai introdus o soluție apoasă de $KMnO_4$ barbotează acetilenă obținută din reacția carbidului cu apa. Vei observa decolorarea soluției de $KMnO_4$. Ecuația reacției este:

$$HC{\equiv}CH + 4[O] \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{acid oxalic}}{HOOC{-}COOH}$$

➢ *Arderea* acetilenei este o reacție de oxidare distructivă (se distruge scheletul moleculei).

$$HC{\equiv}CH + 5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + Q$$

Flacăra de ardere a acetilenei poate atinge 3000°C, de aceea este folosită la sudură (arde chiar sub apă). Deoarece este foarte luminoasă se utilizează la confecționarea de lămpi cu acetilenă.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

● Scrie ecuația reacției de oxidare a propinei, știind că prin oxidare se rup cele două legături π.

● Se supun arderii în aer 0,5 L acetilenă (c.n.).

➢ Determină volumul și masa de dioxid de carbon format.

➢ Care este volumul de aer necesar pentru o combustie completă?

Reacția de substituție (caracterul acid)

Atomul de hidrogen terminal din molecula alchinelor cu triplă legătură marginală poate fi substituit cu atomi de metal datorită influenței legăturii triple care îi conferă un ușor caracter acid.

Înlocuirea atomului de hidrogen poate avea loc sub acțiunea unui metal de tip *s* sau de tip *d*, cu formare de acetiluri.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + Na \rightarrow R{-}C{\equiv}C^-Na^+ + 1/2H_2$$

Acetilena reacționează cu sodiu încălzit la 150°C cu formare de acetilură monosodică; experimental, se lucrează cu sodiu dizolvat în amoniac lichid (amidura de sodiu, $NaNH_2$).

$$HC{\equiv}CH + Na \xrightarrow{150°C} \underset{\text{acetilură monosodică}}{HC{\equiv}C^-Na^+} + 1/2H_2$$

Prin încălzirea acetilurii monosodice la 220°C se substituie și al doilea atom de hidrogen:

$$HC{\equiv}C^-Na^+ + Na \xrightarrow{220°C} \underset{\text{acetilură disodică}}{Na^+C{\equiv}C^-Na^+} + 1/2H_2$$

Acetilurile metalelor de tip *s* sunt substanțe ionice incolore, rezistente la temperaturi înalte, dar sensibile la acțiunea apei cu care reacționează energic, cu refacerea alchinei din care provine:

$$HC{\equiv}C^-Na^+ + HOH \longrightarrow HC{\equiv}CH + NaOH$$

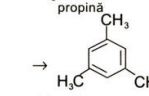
Pe această reacție se bazează obținerea acetilenei în laborator din carbid (CaC_2) și apă.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

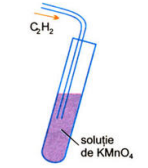
Omologul superior al acetilenei, propina, trimerizează în condiții mai blânde, sub acțiunea H_2SO_4 concentrat, cu formarea trimetilbenzenului.

$$3CH_3{-}C{\equiv}CH \rightarrow$$

propină



trimetilbenzen



Oxidarea acetilenei.

Suflător oxiacetilenic.

REȚINE!

● Aciditatea acetilenei este mai mică decât a apei (apa scoate acetilena din acetiluri), dar este mult mai mare decât a etenei și a etanului.

● Hidrogenul terminal, legat de atomul de carbon implicat în tripla legătură, R—C≡C—H, are un slab caracter acid:

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + B^- \rightarrow R{-}C{\equiv}C^- + BH$$

În anumite condiții, acetilena se comportă ca un acid Brönsted (manifestă tendința de a ceda unul sau doi protoni unei baze).

$$\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{H}$$

REȚINE!

- Soluția amoniacală de azotat de argint se numește reactiv Tollens.
- Reacțiile cu formare de precipitate ale acetilurilor metalelor tranziționale sunt foarte sensibile și se folosesc pentru recunoașterea acetilenei.
- Acetilurile metalelor tranziționale sunt colorate, stabile în mediu umed și instabile la cald (se descompun la încălzire); au caracter exploziv.

Acetilurile metalelor de tip *s* sunt prezente în numeroase sinteze. Prin intermediul lor se pot realiza reacții cu lungire de catenă (în moleculă se introduce un radical alchil).

$$R{-}C{\equiv}C^-Na^+ + X{-}R' \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}R' + Na^+X^-$$

derivat halogenat

Acetilena poate fi identificată cu ajutorul reacțiilor de formare a acetilurii de argint sau a acetilurii de cupru.

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\text{acetilură de argint}}{AgC{\equiv}CAg}\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

hidroxid dioamino Ag (I) — pp. galben

$$HC{\equiv}CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow \underset{\text{acetilură de cupru}}{CuC{\equiv}CCu}\downarrow + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

clorură diamino Cu (I) — pp. roșu

Acetilurile metalelor tranziționale sunt stabile față de apă și se descompun în prezența acizilor tari cu refacerea acetilenei.

$$Ag_2C_2 + 2HCl \rightarrow C_2H_2 + 2AgCl\downarrow$$

Experimentează și învață

Obținerea acetilurii de argint

Introdu într-o eprubetă 5 mL soluție $AgNO_3$, 6%, peste care adaugă 1 mL soluție NaOH, 3%. Vei observa formarea unui precipitat. Adaugă în picătură o soluție de NH_4OH, 5% până la dizolvarea completă a precipitatului format. Barbotează un curent de acetilenă în soluția amoniacală de azotat de argint. Filtrează precipitatul alb-gălbui de acetilură de argint format.

Obținerea acetilurii de cupru

Introdu într-o eprubetă 5-6 mL soluție amoniacală de Cu (I), barbotează în această soluție un curent de acetilenă. Vei obține un precipitat amorf roșu de acetilură de Cu (I).

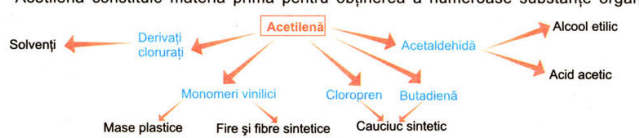
Filtrează precipitatul obținut.

Usucă ambele precipitate obținute și pune porțiuni mici din acestea pe o sită de azbest. La încălzirea sitei se produc mici explozii care nu sunt periculoase, dacă se lucrează cu cantități mici de precipitat.

Obținerea acetilurii de cupru se folosește pentru recunoașterea urmelor de acetilură din amestecurile de gaze.

2.4.5. Utilizările acetilenei

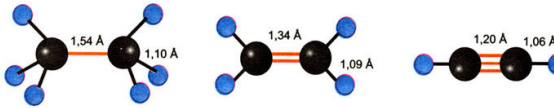
Acetilena constituie materia primă pentru obținerea a numeroase substanțe organice.



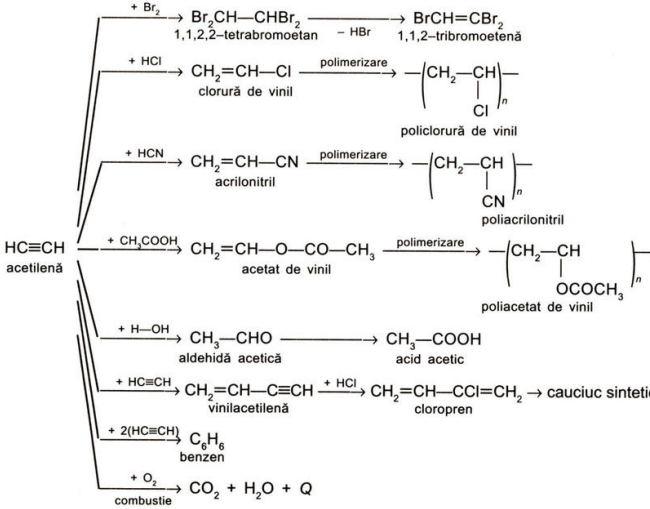
Cantități mari de acetilenă se utilizează pentru sudură.

Învață repetând

- Legătura triplă —C≡C— este formată prin punerea în comun a trei perechi de electroni și de aceea este cea mai scurtă dintre legăturile pe care le pot forma atomii de carbon.



- Legătura carbon–hidrogen (≡C—H) marginală în alchine este ușor polarizată; hidrogenul poate fi cedat ca proton, ceea ce pune în evidență caracterul slab acid al acestuia.
  - Caracterul slab acid al hidrogenului (≡C—H) din alchine determină proprietatea specifică a alchinelor de a participa la reacții de substituție în care acesta este înlocuit cu atomi de metale.
  - Acetilurile, compuși de substituție ai acetilenei cu metalele, se comportă ca săruri ale unui acid foarte slab.
- Tripla legătură fiind formată dintr-o legătură σ și două legături π dă toate reacțiile caracteristice legăturii π: adiție, polimerizare, oxidare.
  - În schema de mai jos sunt prezentate cele mai importante reacții la care participă alchinele.



Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Ce tipuri de izomerie prezintă 2–pentina?
2. Ce compus se formează prin adiția apei la 1–butină?
3. La ce se folosesc produșii de adiție ai HCl și HCN la acetilenă?
4. Ce tip de alchine pot participa la reacții de substituție?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Formula generală C_nH_{2n-2} aparține unei hidrocarburii cu ..... legătură.
2. Reacția de adiție este reacția de ..... a unei legături .....
3. Cauciucul polibutadienic se poate obține plecând de la acetilenă care într-o primă etapă suferă o reacție de ..... urmată de o reacție de ..... și .....
4. Reacția alchinelor cu metalele este o reacție de ..... și este caracteristică triplei legături .....

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Prin arderea propinei, raportul molar dintre hidrocarbură și oxigen este 1 : 4.
2. Prin trecerea acetilenei printr-o soluție amoniacală de $AgNO_3$ se formează o acetilură care explodează la lovire.
3. 2–Butina reacționează cu Na metalic.
4. Prin hidratarea 2–pentinei se obține 2–pentanol.

IV. Rezolvă.

1. Scrie formulele structurale ale următorilor compuși:
   - 2,2,5–trimetil–3–heptină;
   - 3–metil–1–butină;
   - 4–brom–1–clor–4,5–dimetil–2–octină;
   - 1–penten–4–ină.
2. Care este denumirea următoarelor substanțe:
   - $CH_3—C\equiv C—Cl$;
   - $(CH_3)_3C—C\equiv C—CH_2—C(CH_3)_3$;
   - $HC\equiv C—CH_2—C\equiv C—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$?
3. Hidrocarburile A și B au aceeași formulă moleculară: C_5H_8. Dintre acestea numai hidrocarbura A reacționează cu hidroxidul diaminoargentic și formează un precipitat. Prin hidrogenare în prezența catalizatorului pe bază de Ni atât A cât și B formează *n*–pentan. Stabilește structura celor două hidrocarburi.
4. Indică produsul principal care se formează în urma reacțiilor următoare:
   - propină + Cl_2 →
   - 2 butină + 2HI →
   - 1 pentină + CuCl (amoniacal) →
   - 1 butină + H_2O →
5. Prin ce șir de reacții se pot realiza următoarele transformări:

DE LA → LA
- 1–pentină → 2–pentină;
- metan → acetaldehidă;

DE LA → LA
- 1 butenă → 3–octină;
- acetilenă → 1,2–dicloroetan?

6. Analiza elementală a unui polimer conduce la următorul rezultat: 56,8% clor, 38,4% carbon și restul hidrogen. Identifică unitatea structurală din lanțul polimeric. Indică două metode de obținere a polimerului, plecând de la etenă, respectiv, de la acetilenă.
7. O butelie cu acetilenă utilizată în sudura oxiacetilenică conține 80 g acetilenă. Determină masa de carbură de calciu de puritate 75% necesară obținerii acetilenei. Ce presiune este în butelie la temperatura de 20°C, dacă volumul acesteia este 1 m^3?

R. 262,56 g CaC_2; p = 0,0739 atm.

2.5. Hidrocarburi aromatice

2.5.1. Definiție. Nomenclatură. Structură. Izomerie

În anul 1825, chimistul și fizicianul englez *Michael Faraday* reușește să separe din gaze de cocserie o nouă hidrocarbură, care a fost numită *benzen*.

Benzenul face parte din clasa *hidrocarburilor aromatice*.

Numele de hidrocarburi aromatice datează din a doua jumătate a secolului al XIX-lea și s-a atribuit acestora din cauza mirosului caracteristic, aromat, foarte pronunțat. În această perioadă toate hidrocarburile au fost împărțite în două mari clase: alifatice (sau grase) și aromatice.

Termenul actual de aromatic are un sens diferit, care nu se mai referă la miros și definește un ansamblu de proprietăți fizice și chimice. Acesta este utilizat pentru toate hidrocarburile ciclice care conțin un sistem conjugat închis de ($4n + 2$) electroni π. În cazul benzenului, $n = 1$.

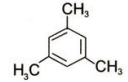
Hidrocarburile aromatice se clasifică, în funcție de numărul de nuclee benzenice care intră în compoziția lor, în:

- Hidrocarburi aromatice mononucleare:

benzen

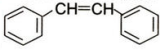
metilbenzen (toluen)

dimetilbenzen (xilen)

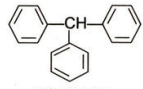


trimetilbenzen (mesitilen)

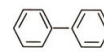
- Hidrocarburi aromatice polinucleare:
  - cu nuclee izolate:



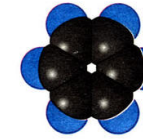
1,2–difeniletena (stilben)



trifenilmetan

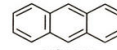


difenil



  - cu nuclee condensate:

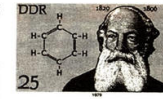
naftalină



antracen

Primul care recunoaște că starea aromatică este legată de existența a șase atomi de carbon legați între ei și care se comportă unitar în reacțiile chimice este savantul german *Friedrich August Kekulé* (1829-1896).

El propune pentru prima dată o formulă ciclică pentru o substanță organică (benzenul), ca ciclohexatriena, în care respectă tetravalența atomului de carbon și monovalența atomului de hidrogen.



F.A. Kekulé (1829-1896), chimist german, propune pentru benzen o formulă ciclică (prima în istoria chimiei). În cinstea lui, în Germania, s-a emis o marcă poștală.

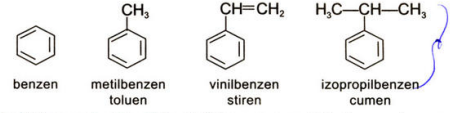
Modele ale moleculei de benzen.

Nomenclatură

Hidrocarburile aromatice se mai numesc *arene*.

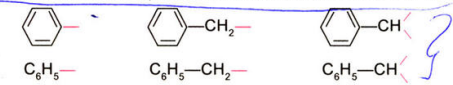
Seria omoloagă a hidrocarburilor aromatice mononucleare se formează prin înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula benzenului, care este primul termen al seriei, cu un radical hidrocarbonat.

Unele dintre hidrocarburile aromatice mononucleare cu largi aplicații practice au denumiri uzuale.



benzen — metilbenzen (toluen) — vinilbenzen (stiren) — izopropilbenzen (cumen)

Radicalii frecvent utilizați în stabilirea nomenclaturii arenelor sunt:



fenil — benzil — benziliden

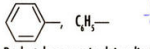
În radicalul *fenil*, valența liberă se găsește la unul din atomii de carbon ai ciclului benzenic; este un radical de tip *aril*.

Radicalul *benzil* este un radical de tip *alchil*, deoarece valența liberă se găsește la un atom de carbon saturat din afara ciclului benzenic.

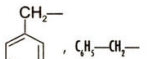
Radical divalent de tip *alchil*.

RETINE!

- Radicalul monovalent care provine din benzen se numește fenil:

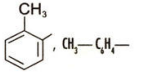


- De la toluen provin doi radicali monovalenți:
  – la catena laterală:



benzil

  – la nucleu:



tolil

Structură

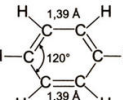
Studiul proprietăților benzenului a demonstrat că acesta are o comportare „neobișnuită".

Comportarea chimică a benzenului ar trebui să fie corespunzătoare și concordantă structurii sale ciclice nesaturate cu trei duble legături conjugate.

Experimental, s-a constatat că benzenul participă ușor la reacții de substituție, este rezistent la oxidare blândă, prezintă o stabilitate termică ridicată (900°C) și dă reacții de adiție în condiții energice.

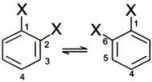
Proprietățile chimice ale benzenului nu se reflectă însă în formula lui *Kekulé*.

Studiul cu raze X al benzenului cristalizat a arătat că benzenul are structura unui *hexagon regulat plan*. Cele 6 legături C—C sunt egale (1,39 Å); nucleul benzenic este plan, cu unghiuri de 120°.



La fiecare atom de carbon există un orbital *p* neimplicat în formarea legăturilor σ.

- Structuri Kekulé:

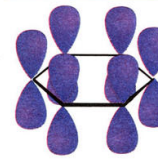


Formula lui Kekulé prevede:
– doi izomeri disubstituiți în pozițiile 1, 2 și 1, 6;
– structură de hexagon neregulat;
– o mare reactivitate chimică.
Aceste fapte nu sunt confirmate experimental.

Fiecare orbital *p* poate interacționa în egală măsură cu orbitali vecini. Se creează astfel un orbital molecular extins asupra întregii molecule de benzen. Acest orbital extins reprezintă efectul de *delocalizare* al tuturor electronilor π, care conferă *echivalența* celor 6 legături C—C din ciclul benzenic și se marchează grafic printr-un cerc în interiorul hexagonului.

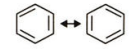
Conjugarea conduce la egalizarea legăturilor ca formă și energie, diminuând caracterul nesaturat al moleculei de benzen.

RETINE!

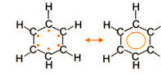


Cei 6 orbitali *p*, câte unul la fiecare atom de carbon din ciclu.

- Pe ansamblul ciclului cei 6 electroni π sunt delocalizați. O astfel de structură determină o mare stabilitate a moleculei.



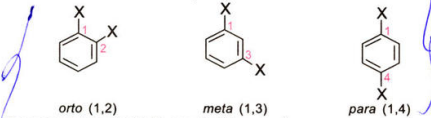
- Formulele echivalente (mezomere) ale moleculei de benzen.



- La fiecare atom de carbon există un electron π (singur – celibatar).
- Electronii π sunt delocalizați și aparțin tuturor atomilor de C din moleculă; norul electronic format se poate reprezenta printr-un cerc.

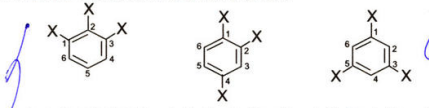
Izomerie

Benzenul monosubstituit nu prezintă izomeri, deoarece toți atomii de carbon ai nucleului aromatic sunt echivalenți. Omologii disubstituiți ai benzenului există sub forma a trei izomeri, care se disting prin dispoziția relativă a substituenților. Poziția acestora este indicată cu ajutorul prefixelor: *orto*, *meta*, *para* sau cu cifre. Izomeria arenelor substituite este *izomerie de poziție*.



orto (1,2) *meta* (1,3) *para* (1,4)

Benzenul trisubstituit are trei izomeri.



1, 2, 3 substituenți vicinali — 1, 2, 4 substituenți asimetrici — 1, 3, 5 substituenți simetrici

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Principalele surse de arene sunt gudroanele rezultate la cocsificarea cărbunelui și petrolul. Prelucrarea lor este un proces complex, în care un rol important îl are distilarea.

Huila → **piroliză** cocsificare
- distilare uscată → gaz: $CH_4 + H_2 + C_6H_6$ (produse principale) → benzen, toluen, naftalină, antracen
- → gudron de cocserie (lichid) → **distilare** → benzen, toluen, naftalină, antracen
- → ape amoniacale
- → cocs

Diferitele sinteze de arene constau în:

- închiderea de cicluri: trimerizarea acetilenei, trimerizarea propinei, închiderea unor cicluri din hidrocarburi saturate;
- introducerea unei catene laterale la nucleul benzenic (reacția Friedel-Crafts).

2.5.2. Proprietăți fizice

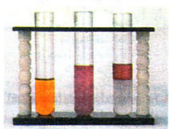
Arenele sunt substanțe lichide sau solide. La temperatura de 20°C și presiune normală, benzenul este o substanță lichidă cu densitatea în raport cu apa 0,9.

Hidrocarburi aromatice	Formulă moleculară	*p.t.* (°C)	*p.f.* (°C)
benzen	C_6H_6	5,5	80
toluen	$C_6H_5—CH_3$	– 95	110,6
o–xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	– 25	144
naftalină	$C_{10}H_8$	80,2	210,8
antracen	$C_{14}H_{10}$	216	340

Atenție!
Cercetări recente au pus în evidență caracterul cancerigen al benzenului, fapt pentru care nu este indicat a se lucra cu benzen în laboratorul de chimie.

În mod frecvent, arenele au un miros pătrunzător, caracteristic (de exemplu, naftalina). Sunt substanțe insolubile în apă, solubile în solvenți organici; cele lichide sunt buni solvenți (benzenul, toluenul) pentru moleculele nepolare.

Amintește-ți!
- Extracția este fenomenul de separare a unui amestec care se bazează pe solubilitatea substanțelor în solvenți cu structură asemănătoare.
- Iodul este o substanță cu legătură covalentă nepolară, care se dizolvă mai ușor în solvenți nepolari.



Solubilitatea iodului în apă și toluen.

Experimentează și învață

➢ Introdu într-o eprubetă 3 mL apă și în alta 5 mL toluen. Adaugă în ambele eprubete câteva cristale de iod. Agită. Compară solubilitatea iodului în cei doi solvenți.

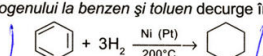
În eprubeta cu soluție apoasă de iod introdu 2 mL toluen. Agită bine eprubeta. Explică fenomenul observat.

2.5.3. Proprietăți chimice

Reacția de adiție

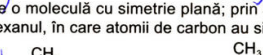
Benzenul reacționează prin reacții de adiție cu un număr mic de reactanți în condiții specifice, diferite de ale alchenelor.

➢ *Adiția hidrogenului la benzen și toluen* decurge într-o singură etapă:



benzen — ciclohexan

Benzenul are o moleculă cu simetrie plană; prin adiția hidrogenului se obține ciclohexanul, în care atomii de carbon au simetrie tetraedrică.

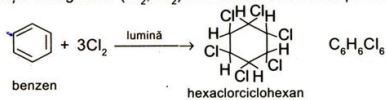


toluen — metilciclohexan

Aceste reacții se realizează industrial și reprezintă principala sursă de obținere a ciclohexanului (folosit la fabricarea fibrelor nylon).

REȚINE!
- Reacțiile de adiție ale arenelor au loc în condiții energice (activate) și nu conservă starea aromatică.

➢ *Adiția halogenilor* (Cl_2, Br_2) la benzen este o reacție fotochimică.

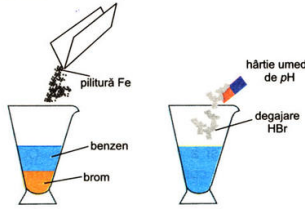


Ciclul aromatic adiționează numai molecule simetrice (Cl_2, H_2) și niciodată molecule nesimetrice (HCl, H_2O etc.).

Reacția de substituție

Reacțiile de substituție ale ciclului benzenic sunt numeroase și se desfășoară cu *conservarea nucleului aromatic*.

➢ *Reacția de halogenare*. Observă și interpretează procesele chimice din desenele de mai jos:



Bromul în reacție cu benzenul substituie un atom de hidrogen și formează bromobenzen (bromură de fenil):

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5—Br + HBr$$

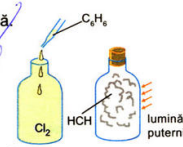
Procesul de bromurare decurge progresiv, cu obținerea produșilor de substituție în care se înlocuiesc succesiv toți cei șase atomi de hidrogen: $C_6H_4Br_2$, $C_6H_3Br_3$ ... C_6Br_6, hexabromobenzen.

Reacția de halogenare a benzenului este o reacție de substituție catalitică. Catalizatorul utilizat este FeX_3, care se formează în reacția piliturii de fier cu halogenul în exces.

Halogenarea directă se realizează numai cu clor și brom; fluorul este mult prea reactiv și distruge molecula, în timp ce iodul este foarte puțin reactiv și nu reacționează cu benzenul în condiții normale. De aceea, acești substituenți se introduc indirect în moleculă.

➢ *Reacția de nitrare*. Urmărește imaginile alăturate, care reprezintă succesiunea operațiilor care au loc la reacția de nitrare a benzenului.

Într-un cristalizor care conține apă și gheață se introduce un pahar Erlenmeyer în care se află 1-2 cm^3 benzen. Se adaugă în picături amestec sulfonitric (1,5 cm^3 HNO_3 conc. și 2 cm^3 H_2SO_4 conc.) și se agită. La fiecare picătură adăugată are loc o reacție energică. Procesul este exoterm. Se toarnă conținutul paharului într-un vas cu apă; se observă formarea a două faze, una superioară, apoasă, alta inferioară, galben uleioasă.



Urmărește și interpretează imaginile care ilustrează adiția clorului la benzen.

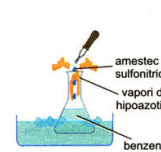
REȚINE!

- **Lindanul, un izomer al hexaclorociclohexanului, este un insecticid cu utilizări limitate pentru că nu este biodegradabil.**

ArH + A—B → Ar—A + HB

Schema generală a unei reacții de substituție la un ciclu benzenic.

Bromobenzen.



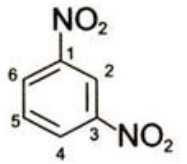
Nitrarea benzenului.

Ecuația reacției este:

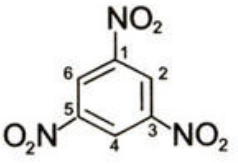
$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow[\text{conc.}]{H_2SO_4} \underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5—NO_2} + H_2O$$

Nitrarea benzenului se realizează cu amestec sulfonitric (amestec nitrant).

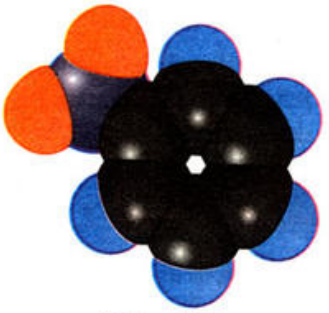
În funcție de condițiile de reacție și de raportul benzen : acid azotic, în reacția de nitrare se pot obține următorii produși:



1,3–dinitrobenzen



1,3,5–trinitrobenzen



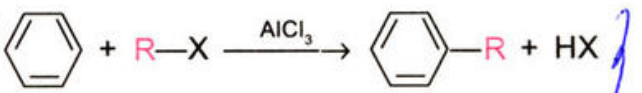
$C_6H_5—NO_2$

➢ *Reacția de sulfonare.* Acidul sulfuric concentrat sau oleum (H_2SO_4 concentrat în care este dizolvat SO_3) reacționează cu benzenul și formează un acid sulfonic.

$$C_6H_6 + HO—SO_3H \rightarrow \underset{\text{acid benzensulfonic}}{C_6H_5—SO_3H} + H_2O$$

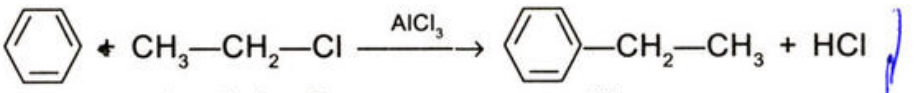
În anul 1877, chimistul francez *Charles Friedel* și colaboratorul său american *James Crafts* descoperă o metodă de obținere a alchilbenzenilor (Ar—R) și a acilbenzenilor Ar—COR.

➢ *Reacția de alchilare* constă în înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula benzenului cu un radical alchil:



derivat halogenat — alchilbenzen

Se obține o arenă cu catenă laterală. Agentul de alchilare este o halogenură de alchil (RX), în prezența catalizatorului clorură de aluminiu.



clorură de etil — etilbenzen

În reacția Friedel-Crafts, ca agenți de alchilare, se pot folosi alchene în locul derivaților halogenați.

$$C_6H_6 + \underset{\text{etenă}}{H_2C=CH_2} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{etilbenzen}}{C_6H_5—CH_2—CH_3}$$

Aparent procesul este o reacție de adiție a benzenului la dubla legătură; în realitate este tot o reacție de substituție, deoarece alchena reacționează mai întâi cu HCl (provenit din hidroliza parțială a $AlCl_3$), cu formare de derivat halogenat:

$$H_2C=CH_2 + HCl \rightarrow H_3C—CH_2—Cl$$

$$C_6H_6 + \underset{\text{propenă}}{CH_3—CH=CH_2} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{izopropilbenzen (cumen)}}{C_6H_5—CH(CH_3)_2}$$

REȚINE!

- Avantajul utilizării SO_3 ca agent de sulfonare este că în reacție nu se formează apă.
- Acizii sulfonici, Ar—SO_3H, sunt substanțe care conțin grupa funcțională —SO_3H.
- Acizii sulfonici sunt folosiți în sinteza sulfamidei, medicament antibacterian.
- Ar—R alchilbenzen.
- În reacția Friedel-Crafts cu alchene se poate folosi drept catalizator acidul sulfuric.

Reacția decurge cu un randament foarte bun. Cumenul se obține cu un randament de 84% și este utilizat pentru obținerea fenolului și a acetonei.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

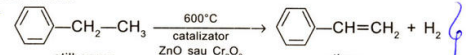
Reacția Friedel-Crafts este o metodă de sinteză cu foarte multe aplicații la care pot participa diferiți compuși aromatici și o serie de derivați halogenați.

În cazul utilizării derivaților halogenați cu trei sau mai mulți atomi de carbon, reacția este însoțită de izomerizarea derivatului halogenat.

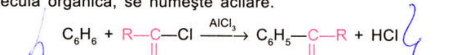
Astfel în reacția:

Se obține majoritar izopropilbenzen și nu *n*–propilbenzen cum ne-am fi așteptat.

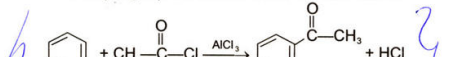
Stirenul, unul dintre cei mai importanți produși ai industriei chimice (anual în lume se prepară circa 6 milioane t), se obține prin dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului rezultat dintr-o reacție *Friedel-Crafts*.



➢ *Reacția de acilare.* Introducerea unei grupe R—C(=O)— (acil) într-o moleculă organică, se numește acilare.



Cei mai folosiți agenți de acilare sunt clorurile acide.



Prin reacția de acilare a arenelor se obțin cetone.

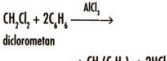
Orientarea substituenților la nucleul benzenic

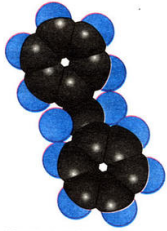
Grefarea primului substituent pe nucleul benzenic se face la întâmplare, deoarece cele șase poziții sunt echivalente.

Intrarea celui de al doilea substituent este orientată într-o anumită poziție, independent de tipul acestuia, care depinde numai de natura substituentului preexistent pe nucleul aromatic.

REȚINE!

- Derivații di(tri)halogenați alifatici pot reacționa ușor cu benzenul în reacție Friedel-Crafts.





Modelul difenilmetanului.

REȚINE!

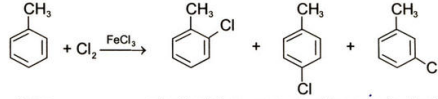
- Clorurile acide sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici:

- Ar—C(=O)—R
acilarenă

-
radical benzoil

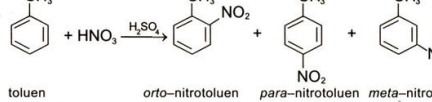
Analiza compoziției produșilor unor reacții de substituție a condus la următoarele rezultate:

a) clorurarea toluenului:



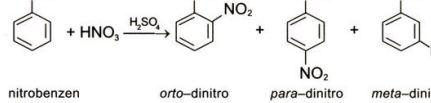
toluen	*orto*–clorotoluen	*para*–clorotoluen	*meta*–clorotoluen
100 moli	62 moli	36 moli	2 moli

b) nitrarea toluenului:



toluen	*orto*–nitrotoluen	*para*–nitrotoluen	*meta*–nitrotoluen
100 moli	59 moli	37 moli	4 moli

c) nitrarea nitrobenzenului:



nitrobenzen	*orto*–dinitro benzen	*para*–dinitro benzen	*meta*–dinitro benzen
100 moli	6,4 moli	0,3 moli	93,3 moli

REȚINE!

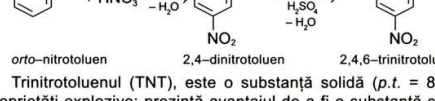
- Obținerea derivaților aromatici disubstituiți este o sinteză regioselectivă.
- Substituenții de ordinul I conțin în structura lor numai legături σ.
- Toți substituenții de ordinul I au cel puțin o pereche de electroni neparticipanți, cu excepția radicalilor alchil.
- Substituenții de ordinul I, cu excepția halogenilor, activează nucleul benzenic, reacțiile decurg mai ușor decât la nucleul nesubstituit.

În funcție de orientarea pe care o realizează, substituenții existenți pe nucleul aromatic se împart în:

➢ *Substituenți de ordinul I*, orientează grefarea celui de-al doilea substituent preferențial în pozițiile *orto* și *para*:

—R (alchil); —$\ddot{O}$H; —$\ddot{O}$R; —$\ddot{N}H_2$; —$\ddot{N}$HR; —$\ddot{X}$:

Prin nitrarea toluenului s-a constatat că se formează un amestec format din *orto*– și *para*– nitrotoluen. Prin continuarea nitrării *orto*– sau *para*–nitrotoluenului se obține 2,4–dinitrotoluen și 2,4,6–trinitrotoluen:



orto–nitrotoluen	2,4–dinitrotoluen	2,4,6–trinitrotoluen

Trinitrotoluenul (TNT), este o substanță solidă (*p.t.* = 81°C) cu proprietăți explozive; prezintă avantajul de a fi o substanță stabilă și de a exploda numai în prezența unor detonatori activi. Din el se confecționează proiectile de artilerie, bombe sau explozivi pentru mine și construcții.

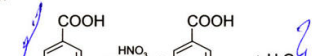
REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie ecuația reacției de descompunere a TNT-ului și explică de ce această substanță are caracter exploziv.

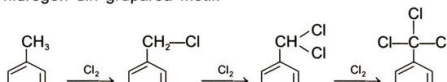
➢ *Substituenții de ordinul II*, orientează grefarea celui de al doilea substituent în poziția *meta*:

$$-NO_2;\ -SO_3H;\ -C\equiv N;\ \rangle C=O;\ -C\overset{O}{\underset{OH}{<}};\ -CO-R$$

De exemplu, prin nitrarea acidului benzoic se obține acidul *meta*–nitrobenzoic:



➢ *Reacția de substituție la catena laterală.* Clorurarea toluenului la 400-600 °C sau în prezența luminii conduce la înlocuirea atomilor de hidrogen din gruparea metil:



Experimentează și învață

➢ Într-o eprubetă introdu 3 mL toluen și câteva picături de brom lichid. Expune eprubeta la lumina unui bec puternic (lumina becului de la retroproiector). Vei observa o degajare abundentă de acid bromhidric pe care îl poți recunoaște cu ajutorul unei soluții de amoniac (se formează un fum alb).

➢ Introdu într-o eprubetă 3 mL toluen, 2 mL soluție de brom (în CCl_4) și un vârf de spatulă de pilitură de fier. Agită eprubeta și las-o în repaos, la rece. După câteva minute vei observa o degajare de gaz la fel ca în experiența precedentă.

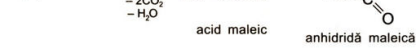
Interpretează observațiile făcute la cele două experiențe și scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

Reacția de oxidare

➢ *Oxidarea benzenului la nucleu.* Ciclul benzenic este foarte rezistent la acțiunea agenților oxidanți, specifici dublei legături etilenice.

De exemplu, permanganatul de potasiu ($KMnO_4$) nu oxidează nucleul benzenic nici chiar în prezența H_2SO_4.

La 450°C, în prezența catalizatorului pentaoxid de vanadiu (V_2O_5), benzenul este oxidat, cu formare de acid maleic.



REȚINE!

- Substituenții de ordinul II conțin, în general, în structura lor cel puțin o legătură π.
- Substituenții de ordinul II dezactivează nucleul, pentru realizarea reacției fiind necesare condiții mai energice.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie ecuația reacției de alchilare a nitrobenzenului.
- Scrie ecuația reacției de sulfonare a toluenului.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

- Izomerul geometric al acidului maleic este acidul fumaric (*trans*)

- Acidul fumaric nu poate elimina apa; nu formează o anhidridă.

Acidul maleic este un acid dicarboxilic nesaturat (izomerul *cis*) care prin încălzire elimină ușor o moleculă de apă, trecând în anhidridă maleică.

➢ *Oxidarea la catena laterală*. Oxidarea arenelor la catenele laterale se realizează mult mai ușor decât oxidarea ciclului benzenic.

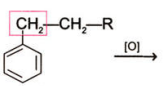
Reacția de oxidare se face întotdeauna în poziția vecină ciclului aromatic, α, numită poziție benzilică.

Omologii benzenului cu o singură catenă laterală formează, prin oxidare, un acid monocarboxilic, acid benzoic, indiferent de lungimea catenei.

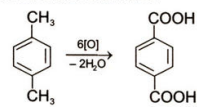
acid benzoic

REȚINE!

Omologii benzenului care conțin două catene laterale formează, prin oxidare, acizi dicarboxilici aromatici.



● Poziția vecină ciclului aromatic este poziție α sau poziție benzilică.



p–dimetilbenzen (*p*–xilen)

acid tereftalic

Acizii aromatici rezultați la oxidarea arenelor permit stabilirea pozițiilor și numărului catenelor laterale.

➢ *Arderea*. Benzenul se aprinde ușor și arde cu mult fum:

$$C_6H_6 + 15/2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

Experimentează și învață

➢ Înfășoară capătul unei baghete în vată de sticlă și apoi înmoai-o în toluen. Aprinde vata și observă fenomenul care are loc. Scrie ecuația reacției și explică de ce arderea hidrocarburilor aromatice se produce cu mult fum.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

● Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține următoarele substanțe:

a) acid *meta*–nitrobenzoic;

b) acid *orto*– și *para*–nitrobenzoic.

În ambele sinteze se folosesc ca materii prime benzenul, metanul și orice substanță anorganică.

2.5.4. Utilizări

Benzenul și omologii lui superiori au numeroase utilizări ca solvenți și ca materie primă în numeroase sectoare ale industriei organice de sinteză: coloranți, medicamente, mase plastice, cauciuc sintetic, detergenți, tananți, pigmenți, substanțe explozive.

Benzenul și toluenul constituie materia primă pentru fabricarea polistirenului, nylonului, poliuretanilor (folosiți ca materiale electroizolante sau la obținerea unor produse spumante).

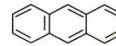
Cantități însemnate de hidrocarburi aromatice intră în compoziția combustibililor pentru motoare.

Extindere

Arene polinucleare cu nuclee condensate

Naftalen

Compușii aromatici polinucleari conțin în moleculă două sau mai multe nuclee aromatice.

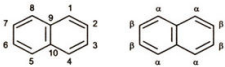
De exemplu: 

Numele hidrocarburilor policiclice cu număr maxim de duble legături, conform recomandărilor I.U.P.A.C., se termină în *-en*. Astfel, hidrocarbura cu formula moleculară $C_{10}H_8$ se denumește ca naftal*en*, păstrându-se și denumirea tradițională de *naftalină*.

Naftalenul a fost descoperit în anul 1819, în gudronul de huilă.

Cei 10 atomi de carbon care compun molecula de naftalen formează o structură plană cu caracter aromatic. Legăturile C—C din moleculă nu sunt echivalente, având lungimi diferite (de la 1,36 la 1,42 Å), ceea ce demonstrează un caracter mai slab aromatic decât al benzenului care este asigurat de cei 10 electroni π. În formula $(4n + 2)$ electroni π, $n = 2$.

Pozițiile substituenților în moleculă sunt precizate prin cifre sau prin literele alfabetului grecesc: α și β.



Există doi izomeri de poziție pentru naftalenul monosubstituit α și β:

α–X naftalen

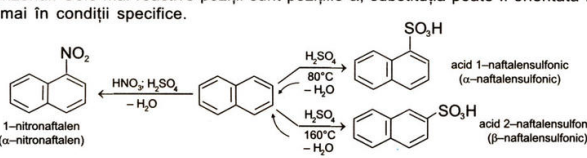
β–X naftalen

Proprietăți fizice

Naftalenul este o substanță cristalină, incoloră, cu miros caracteristic, care sublimează ușor (*p.t.* = 80°C); se evaporă chiar și la temperatura camerei. Este insolubil în apă și ușor solubil în solvenți organici.

Proprietăți chimice

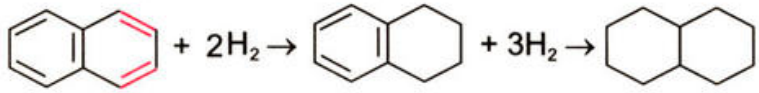
Datorită caracterului său aromatic, naftalenul participă la *reacții de substituție* la fel ca și benzenul. Cele mai reactive poziții sunt pozițiile α; substituția poate fi orientată în pozițiile β numai în condiții specifice.



REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

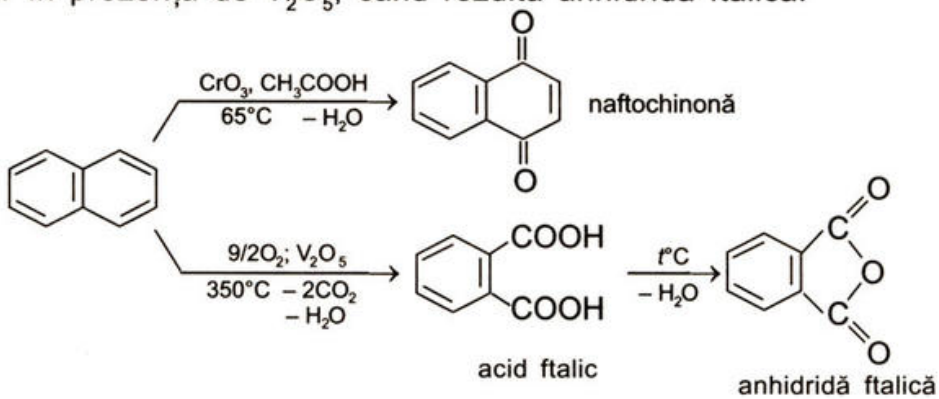
● Scrie ecuațiile reacțiilor de alchilare și acilare ale naftalenului.

Naftalenul dă mai ușor *reacții de adiție* decât benzenul. Prin tratare cu H_2 în prezență de catalizator (Pt sau Ni), naftalenul se hidrogenează în trepte. Această reacție demonstrează scăderea caracterului aromatic o dată cu creșterea numărului de nuclee aromatice.



tetrahidronaftalen decahidronaftalen

Oxidarea naftalenului se realizează fie cu acid cromic, când rezultă naftochinonă, fie cu oxigen molecular în prezență de V_2O_5, când rezultă anhidridă ftalică:



acid ftalic anhidridă ftalică

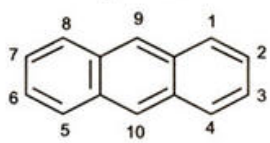
Utilizări

Naftalenul se folosește ca materie primă în sinteza organică.

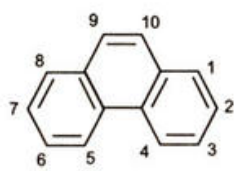
În ultimul timp mari cantități de naftalen se utilizează pentru prepararea unor insecticide (Carbacyl și Sevin), compuși biodegradabili care înlocuiesc D.D.T.-ul, devenit inacceptabil pentru mediu.

Antracen și fenantren, $C_{14}H_{10}$

Antracenul și fenantrenul sunt hidrocarburi aromatice polinucleare, izomere, cu trei nuclee condensate plane.



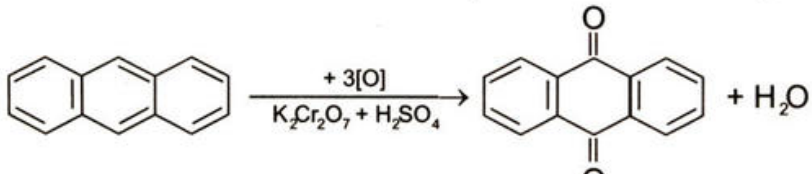
antracen (nuclee condensate liniar)



fenantren (nuclee condensate angular)

Asemănător moleculei naftalenului, pozițiile 1, 4 și 5, 8 sunt poziții α, 2, 3 și 6, 7 sunt poziții β, iar 9 și 10 sunt poziții mezo (cele mai reactive). Studiul proprietăților antracenului și fenantrenului au dus la concluzia că aceștia au un caracter aromatic mai slab decât naftalenul și benzenul.

Antracenul se utilizează la fabricarea coloranților antrachinonici și a medicamentelor.

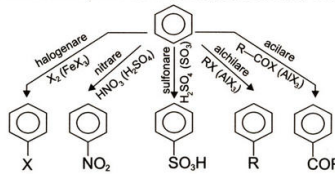


antrachinonă

Toate hidrocarburile cu nuclee condensate neliniar sunt cancerigene. Din acest motiv folosirea fenantrenului în sinteza unor coloranți și a produselor cosmetice implică distrugerea oxidativă a unui ciclu cu formarea unor compuși difenilici.

Învață repetând

- Arenele sunt hidrocarburi care conțin în moleculă unul sau mai multe nuclee benzenice.
- Hidrocarburile aromatice se extrag din petrol și din gudroanele rezultate la cocsificarea cărbunilor de pământ.
- Moleculele hidrocarburilor aromatice sunt ciclice, plane și prezintă un sistem de duble legături delocalizate, care satisfac relația: $(4n + 2)$ electroni π, în care n poate lua valorile 0, 1, 2, 3... .
- Când un sistem chimic suferă o transformare în care se formează un *nucleu aromatic* (se aromatizează) are loc o degajare de energie, în timp ce într-o reacție în care starea aromatică este distrusă se consumă energie.
- Reprezentantul tipic al hidrocarburilor aromatice este benzenul.
- Benzenul (C_6H_6) conține opt atomi de hidrogen mai puțin decât hidrocarbura saturată cu același număr de atomi de carbon (C_6H_{14}), ceea ce ar presupune un pronunțat caracter nesaturat. În realitate, benzenul se comportă dominant ca o hidrocarbură saturată:
  - participă mai ușor la reacții de substituție decât de adiție;
  - reactivul specific dublei legături (soluția alcalină de $KMnO_4$) nu atacă molecula de benzen;
  - cei șase electroni π, care ar trebui să formeze trei duble legături, sunt delocalizați pe ansamblul moleculei (sextet aromatic);
  - legăturile în benzen sunt echivalente și au lungimea cuprinsă între a legăturii simple 1,54 Å, și a legăturii duble, 1,33 Å cu un caracter parțial de legătură dublă;
  - în toate reacțiile de substituție la care participă benzenul se conservă ciclul aromatic.



- Benzenul are un singur izomer monosubstituit.
- Introducerea celui de al doilea substituent în molecula benzenului depinde de natura primului substituent, care are o acțiune regioselectivă:
  – substituenții de ordinul I orientează substituția, preferențial, în pozițiile *orto* și *para*;
  – substituenții de ordinul II orientează substituția în poziția *meta*.
- Benzenul dă puține reacții de adiție și numai în condiții activate (lumină, temperatură, catalizatori).
- Benzenul nu adiționează hidracizi, apă și nu se polimerizează.
- Benzenul se oxidează în condiții energice pe catalizator și la temperatură ridicată (450°C, catalizator V_2O_5).
- Prin reacția de combustie, arenele eliberează o cantitate mare de energie și mult fum datorită arderii incomplete.

$$C_6H_6 + 15/2\ O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O + Q$$

- Hidrocarburile aromatice mononucleare (omoloage benzenului) se oxidează ușor la catena laterală cu formare de acizi carboxilici Ar—COOH.

Întrebări și exerciții

$$C_6H_5—CH_3 + 3/2O_2 \rightarrow C_6H_5—COOH + H_2O$$

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Care sunt caracteristicile stării aromatice?
2. Ce reacții se desfășoară între benzen și brom? În ce condiții au loc?
3. Care este tipul de izomerie specifică hidrocarburilor aromatice?
4. Prin ce se aseamănă și prin ce se deosebesc reacțiile de alchilare de cele de acilare?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. În molecula benzenului cei 6 electroni π sunt... pe întreg... formând un... aromatic.
2. Reacția clorului cu benzenul la lumină decurge ca o reacție de... și rezultă... .
3. Radicalul monovalent provenit de la toluen (la catena laterală) se numește... iar cel divalent... .
4. Reacția de ardere a benzenului decurge cu mult... deoarece raportul C : H în benzen este ... .

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Benzenul prezintă un pronunțat caracter nesaturat, deoarece are un deficit de atomi de hidrogen.
2. Substituenții de ordinul I orientează substituția la nucleul aromatic în pozițiile *orto* și *para*.
3. Substanța cu formula C_6Cl_6 se obține din benzen, printr-o reacție de adiție la lumină.
4. Prin sulfonarea nitrobenzenului rezultă majoritar acidul *orto*–nitrobenzensulfonic.

IV. Rezolvă.

1. Scrie formulele structurale ale următorilor compuși:
a) acid *p*–clorobenzensulfonic; b) terțbutilbenzen;
c) 2–metil–3–fenil–1–clorobutan; d) feniletenă.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate:

a) acid benzoic + $Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3}$ c) 1,2–difeniletena + $H_2 \xrightarrow{Ni}$

b) toluen + clorură de benzil $\xrightarrow{AlCl_3}$ d) *p*–xilen + $HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$

3. Pornind de la benzen realizează următoarele sinteze:
a) izopropilbenzen; d) *m*–bromonitrobenzen;
b) acid *m*–nitrobenzensulfonic; e) acid *p*–clorobenzensulfonic;
c) acid benzoic; f) acid *o*–nitrobenzoic.
4. Ce volum de soluție de $KMnO_4$ 2*M* este necesar pentru a oxida în mediu acid 36,8 g toluen? Ce masă de substanță se obține în urma reacției, dacă oxidarea decurge cu un randament de 80%?

R. $V = 0,24$ L sol. $KMnO_4$ 2*M*; $m = 39,04$ g.

5. Se dă schema de reacții:

a + $C_2H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3}$ b + HCl

b $\xrightarrow{t°C}$ c + H_2

$nc \rightarrow —(c)—_n$

• Identifică substanțele a, b și c din schemă, știind că substanța b este o hidrocarbură care conține 90,56% carbon.
• Scrie ecuațiile reacțiilor chimice.
• Calculează masa de cloroetan necesară pentru a obține 1,2 t compus b, dacă se lucrează cu un randament de 75%.

R. $m_{C_2H_5Cl} = 973,58$ kg.

2.6. Petrolul, sursă de materie primă organică

Petrolul (țițeiul) este un produs natural lichid, vâscos, de culoare brună, neagră sau verde-măsliniu, inflamabil, cu densitatea mai mică decât a apei, constituit, în principal, dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și solide. El conține în cantități mici (sub 1%) și substanțe organice cu oxigen, sulf și azot.

Petrolul conține hidrocarburi a căror masă moleculară variază de la 16 (metan) până la circa 1800. Compoziția petrolului diferă de la un zăcământ la altul, dar conține amestecuri din trei clase de hidrocarburi: alcani, cicloalcani și arene. În petrol, nu se găsesc hidrocarburi nesaturate.

După extracție, petrolul este supus prelucrării prin metode fizice și chimice.

Produsul brut extras este separat mai întâi de apa sărată, cu care frecvent este amestecat și apoi supus unei distilări fracționate.

Distilarea fracționată este procesul de separare a componentelor unui amestec de substanțe lichide pe baza diferenței de volatilitate a acestora.

Operația constă dintr-o succesiune de evaporări și condensări de-a lungul unei coloane de distilare, în care o parte din lichidul rezultat din condensarea vaporilor este recirculată sub formă de reflux. Refluxul circulă de sus în jos, în sens invers cu vaporii; se realizează astfel și un schimb de căldură.

Prelucrarea fizică

Prima etapă în prelucrarea petrolului brut constă în separarea componentelor care au aproximativ același număr de atomi de carbon. Aceste grupe de componente se numesc *fracțiuni*.

Prin distilare fracționată, în turnuri înalte (coloane de fracționare), se realizează separarea diferitelor fracțiuni. Petrolul brut încălzit este pompat la baza coloanei. Temperatura variază de-a lungul coloanei, fiind cea mai scăzută în partea superioară și cea mai înaltă în partea inferioară. În coloană se realizează astfel o fracționare a țițeiului prin care componentele mai volatile se adună în partea superioară, iar cele mai grele în partea inferioară a coloanei. De la diferite niveluri ale coloanei sunt scoase fracțiuni diferite.

Prin prelucrarea fizică a petrolului brut se obțin combustibili și uleiuri. Un număr din ce în ce mai mare de derivați ai petrolului se folosesc ca materii prime în industria chimică. Această ramură a industriei chimice organice se numește *industrie petrochimică*.

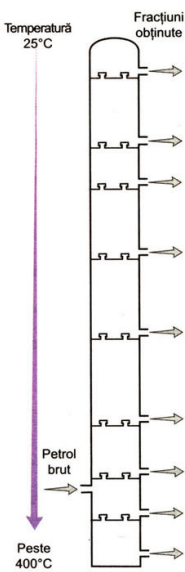
După separarea fracțiunilor este necesară prelucrarea lor pentru a putea fi utilizate.

Prelucrarea chimică

O parte din fracțiuni se prelucrează prin metode chimice. Au loc transformări distructive ale moleculelor de hidrocarburi sub influența temperaturii, presiunii și a catalizatorilor.

Cracarea este un proces fizico-chimic complex de prelucrare secundară a fracțiunilor petroliere. A apărut și s-a dezvoltat datorită nevoilor tot mai mari de carburanți lichizi (benzine pentru automobile și aviație) și în scopul asigurării bazei de materii prime de hidrocarburi nesaturate (alchene, alcadiene) necesare industriei petrochimice.

În general, se supun cracării *păcura* și *motorina* (fracția C_{10}-C_{20}). Benzina de cracare conține pe lângă hidrogen toți alcanii și toate alchenele de la C_5 la C_4. Componentele din gazele de cracare (metan, etenă, etan, propenă, propan, butenă, butan) sunt separate prin distilare, la temperatură joasă și presiune ridicată.



Numele fracțiunii	Numărul atomilor de carbon	Utilizări
Gaze	C_1–C_4	Obținere de gaze combustibile: metan, etan, propan, butan
Benzine ușoare	C_5–C_6	Carburanți pentru automobile
Benzine	C_6–C_{10}	Materii prime pentru obținerea materialelor plastice
Kerosen	C_{10}–C_{16}	Carburant pentru avioane cu reacție și materie primă pentru detergenți
Motorină	C_{16}–C_{20}	Carburant pentru motoare Diesel și combustibil pentru încălzirea locuințelor
Uleiuri	C_{20}–C_{30}	Lubrifianți pentru motoare
Uleiuri grele	C_{30}–C_{40}	Combustibil pentru vapoare
Parafină	C_{40}–C_{50}	Lumânări, hârtie cerată
Bitum	peste C_{50}	Smoală pentru acoperișuri și drumuri

Temperatura de fierbere și viscozitatea

Descompunerea termică a alcanilor din fracțiunile petroliere se poate realiza și în prezența catalizatorilor; procedeul se numește *cracare catalitică*. De exemplu:

$$\underset{\text{decan}}{H_3C{-}(CH_2)_8{-}CH_3} \xrightarrow[\text{catalizator}]{540^\circ C} \underset{\text{pentan}}{CH_3{-}(CH_2)_3{-}CH_3} + \underset{\text{etenă}}{H_2C{=}CH_2} + \underset{\text{propenă}}{H_2C{=}CH{-}CH_3}$$

Prin *reformarea catalitică* a benzinelor, în prezența catalizatorilor, se obțin hidrocarburi aromatice. De exemplu, *n*-heptanul poate suferi o ciclizare urmată de o dehidrogenare în urma cărora se obține toluen.

$$\underset{\text{}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{toluen}}{C_6H_5{-}CH_3} + 4H_2$$
n–heptan

Reformarea catalitică se realizează la 450–520°C și 15-20 atm, în prezența catalizatorului Pt pe suport de Al_2O_3.

Deoarece din petrol se separă o cantitate de toluen care depășește cu mult necesarul, o mare parte din acesta se transformă în benzen prin reacție de dehidrodezalchilare (hidrocracare).

$$\underset{\text{toluen}}{C_6H_5{-}CH_3} + H_2 \rightarrow \underset{\text{benzen}}{C_6H_6} + \underset{\text{metan}}{CH_4}$$

Prin reformare catalitică se obțin benzine cu cifre octanice ridicate (98) și hidrocarburi aromatice necesare industriei petrochimice.

2.7. Puterea calorică a combustibililor

Reacțiile de oxidare energică, arderile, sunt, în etapa actuală, principala cale de obținere a energiei atât de necesară civilizației moderne. Combustibilii constituie sursa de energie pentru industrie și pentru viața de toate zilele. Prin arderea lor se degajă o cantitate mai mare sau mai mică de căldură, în funcție de natura combustibilului.

Cantitatea de căldură furnizată de combustibil se raportează la unitatea de masă sau de volum. De aceea, pentru combustibilii solizi, căldura de ardere se raportează la un kilogram, pentru cei lichizi la un kilogram sau uneori la un litru, iar pentru cei gazoși se obișnuiește raportarea la un metru cub (considerat în condiții normale de temperatură și presiune, adică la 273 K și o atmosferă – se notează cu N).

Puterea calorică, Q, este căldura de ardere a unității de masă sau de volum a combustibililor.

Prin arderea combustibililor – cărbuni, produse petroliere, gaze naturale – rezultă dioxid de carbon și apă: dioxidul de carbon sub formă de gaz, iar apa sub formă gazoasă, la temperaturi ridicate sau sub formă lichidă, la temperaturi joase. Acest fapt diferențiază puterea calorică superioară, respectiv, puterea calorică inferioară.

Puterea calorică superioară, Q_s, este căldura degajată la arderea unui kilogram (sau metru cub) de combustibil, cu formare de apă lichidă.

Puterea calorică inferioară, Q_i, este căldura degajată la arderea unui kilogram (sau metru cub) de combustibil, cu formare de vapori de apă.

Unitățile de măsură pentru acestea sunt: megajoule/kilogram (MJ/kg) și megajoule/metru cub (MJ/m^3), în condiții normale de temperatură și presiune.

Analizând datele din tabelul de la pagina 84 se constată că cea mai mare căldură degajată, raportată la kilogram, o are hidrogenul; de aici, interesul pentru găsirea unor surse neconvenționale de hidrogen și de perfecționarea alternativelor de transport și stocare a acestuia.

Hidrogenul se utilizează drept combustibil în propulsarea rachetelor (sub formă lichefiată) și la alimentarea unor pile de combustie (dispozitivele furnizează energie electrică prin arderea hidrogenului în oxigen) situate în locuri greu accesibile. Prezența hidrogenului în moleculele unui combustibil determină o creștere a puterii sale calorice.

Prezența oxigenului în moleculele combustibililor determină puteri calorice mai mici. Astfel, metanolul (CH_3—OH) are ceva mai puțin de jumătate din puterea calorică a benzinelor.

Totuși, dacă s-ar găsi o sursă ieftină de metanol și automobilele l-ar folosi în loc de benzină, ar fi necesar să se dubleze atât rezervorul de carburant cât și capacitatea sau numărul stațiilor de alimentare.

Dintre gaze, cel mai ușor se transportă metanul. De aceea, se pune problema obținerii metanului din cărbune, cu scopul de a înlocui gazele naturale a căror rezerve sunt limitate.

Comportarea combustibililor în timpul arderii depinde nu numai de puterea lor calorică, ci și de volumul de aer necesar arderii. Cantitatea stoechiometrică de oxigen necesară arderii se calculează din ecuația reacției, considerând că aerul conține 21% O_2.

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$C_4H_{10} + 13/2\ O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

Combustibil	V_{aer}, m^3 N
1 m^3 N H_2	2,38
1 m^3 N CH_4	9,52
1 m^3 N C_4H_{10}	30,94

Din tabel se vede că pentru arderea metanului este necesar de 4 ori mai mult aer decât pentru arderea hidrogenului şi de 3 ori mai puţin decât pentru butan. De aceea, arzătoarele utilizate la arderea metanului au duze cu orificii diferite de ale celor folosite la aragaz (la combustia butanului, orificiile sunt mai mari).

Puterea calorică a unor substanţe şi materiale combustibile

Combustibil		Q_s		Q_i	
		MJ/kg	MJ/m³N	MJ/kg	MJ/m³N
GAZE	Oxid de carbon	10,10	12,62	10,10	12,62
	Hidrogen	142,92	12,75	120,91	10,79
	Metan	55,51	39,72	50,02	35,79
	Acetilenă	49,91	57,98	48,22	56,02
LICHIDE					MJ/L
	Benzină	46,02		43,10	30,70
	Motorină	45,61		43,10	37,82
	Metanol	22,30		19,37	15,34
	Etanol 90%	26,74		23,70	19,43
SOLIDE	Antracit (masă combustibilă)	33,61		33,50	
	Huilă (masă combustibilă)	36,50		35,55	
	Lignit (masă combustibilă)	26,87		25,70	
	Lemn (masă combustibilă)	18,11		16,51	

REZOLVĂ ŞI ÎNVAŢĂ!

- Scrie ecuaţiile de ardere ale benzenului, toluenului şi naftalinei. Calculează volumul de aer necesar arderii a 120 g amestec menţionat aflat în raport molar de 2 : 1 : 1.

CAPITOLUL

3

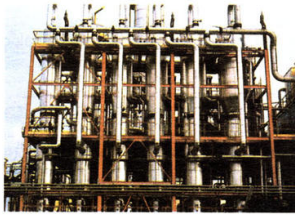
Compuși organici care conțin funcțiuni cu legături polare

Grupele de atomi care determină proprietățile specifice ale compușilor organici, numite *grupe funcționale*, sunt fixate pe lanțurile sau ciclurile atomilor de carbon și devin adevărate centre de reactivitate.

Introducând grupe funcționale pe diverse catene, chimiștii obțin noi și noi medicamente, materiale plastice și materiale biologice active.

Biochimiștii utilizează celulele vii pentru a obține proteine care pot participa la procesele biochimice ale vieții și chiar pentru a obține ființe vii.

Grupele funcționale sunt „cărămizile" care stau la baza numeroaselor sinteze și a vieții însăși.



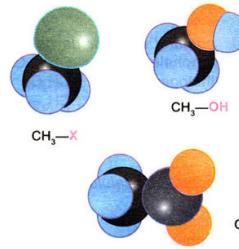
Compușii cu funcțiuni se obțin la scară industrială în instalații de mare capacitate.

Obiective

- Să modelezi structuri ale compușilor organici cu funcțiuni
- Să clasifici compușii cu funcțiuni după diferite criterii
- Să denumești compușii cu funcțiuni
- Să efectuezi experiențe referitoare la metodele de preparare, proprietățile fizice și chimice ale compușilor studiați
- Să scrii corect ecuațiile reacțiilor care reflectă proprietățile compușilor studiați
- Să caracterizezi o substanță în funcție de grupa funcțională
- Să corelezi proprietățile substanțelor cu structura și utilizările acestora

Termeni și concepte

- Grupă funcțională
- Compuși cu funcțiuni
- Derivați halogenați
- Alcooli, fenoli
- Amine
- Eteri
- Oxidare blândă și energică
- Esterificare - hidroliză
- Alchilare
- Acilare
- Sare cuaternară de amoniu



3.1. Compuși halogenați

3.1.1. Definiție. Clasificare. Nomenclatură

REȚINE!

- X – reprezintă o grupă funcțională monovalentă; ea înlocuiește un singur atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi: R—H → R—X
- Derivați halogenați uzuali și denumirile lor:
  - saturați
  - benzilici
  - alilici
  - vinilici $H_2C=CH—X$
  - aromatici Ar—X

Compușii halogenați sunt substanțele organice care conțin în moleculă cel puțin o legătură carbon–halogen —C—X.

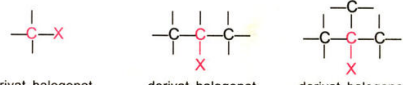
Compușii halogenați derivă teoretic de la hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen, cu atomi de halogeni (clor, brom, iod, mult mai rar, fluor). De aceea, ei sunt denumiți, frecvent, *derivați halogenați*. R—X

Clasificare

Numărul și diversitatea derivaților halogenați este foarte mare, deoarece atomii de hidrogen din molecula unei hidrocarburi pot fi înlocuiți pe rând cu atomi de halogeni.

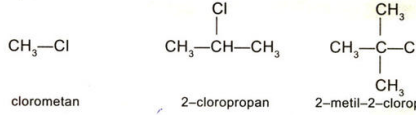
Criteriile de clasificare ale derivaților halogenați pot fi:

➢ *natura atomului de carbon* de care se leagă atomul de halogen:



derivat halogenat primar — derivat halogenat secundar — derivat halogenat terțiar

Exemple:



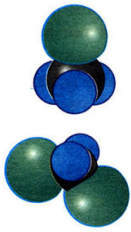
clorometan — 2–cloropropan — 2–metil–2–cloropropan

➢ *numărul atomilor de halogen conținuți în moleculă:*

• monohalogenați	$CH_3—Cl$	clorometan
• dihalogenați	CH_2Cl_2	diclorometan
– geminali	$CH_3—CHCl_2$	1,1–dicloroetan
– vicinali	$CH_2Cl—CH_2Cl$	1,2–dicloroetan
• trihalogenați (poli)	$CHCl_3$	triclorometan
	$C_6H_6Cl_6$	hexaclorociclohexan

➢ *natura radicalului hidrocarbonat:*

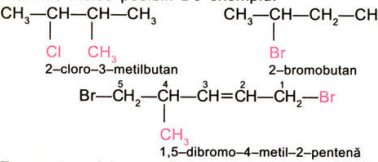
• saturat	$CH_3—CH_2—Cl$	cloroetan
• nesaturat	$H_2C=CH—Cl$	cloroetenă (clorură de vinil)
• aromatic	$C_6H_5—Cl$	clorobenzen (clorură de fenil)



Modelele moleculelor de clorometan și diclorometan.

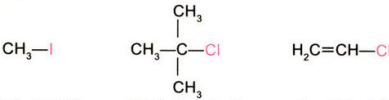
Nomenclatură

Conform recomandărilor I.U.P.A.C., nomenclatura derivaților halogenați se realizează luând ca bază numele hidrocarburii de la care provin. Denumirea include: poziția, numele și felul substituenților grefate pe catena de bază; poziția halogenului se menționează prin cel mai mic indice posibil. De exemplu:



Frecvent se folosesc și denumirile de fluorură, clorură, bromură, iodură, urmate de numele radicalului.

De exemplu:

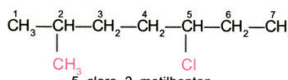


Unii derivați halogenați sunt cunoscuți și prin denumirile lor uzuale.

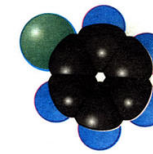
$CHCl_3$ — cloroform

CCl_4 — tetraclorură de carbon

Când catena de atomi de carbon este substituită atât cu o grupă alchil cât și cu o grupă halogen (considerați substituenți de același ordin), catena este numerotată astfel încât suma indicilor substituenților să fie minimă.



Modelul moleculei de cloroetan.



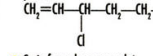
Modelul moleculei de bromobenzen.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

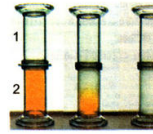
- Scrie și denumește produșii de reacție rezultați la clorurarea metanului. Precizează condițiile de reacție.
- Scrie ecuația reacției de halogenare a propenei:
  - la temperatura camerei;
  - la 400^0 C.
- Scrie ecuația reacției de adiție a clorului la acetilenă în două trepte succesive. Ce precauții trebuie luate pentru a evita reacții nedorite?
- Halogenarea dienelor conjugate decurge ca o reacție de adiție 1-4. Scrie ecuația reacției de clorurare a butadienei în două trepte succesive și denumește produșii de reacție obținuți.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Indică denumirea corectă a compusului:



- Scrie formula compusului 3–iodo–2,3–dimetilpentan.



- Scrie ecuația reacției care are loc, știind că în cilindrul 1 s-a introdus etenă și în cilindrul 2 brom.

- Scrie ecuația reacției de halogenare (bromurare) a benzenului:
  a) prin substituție;
  b) prin adiție.
- Scrie ecuația reacției de halogenare a toluenului:
  a) în prezență de catalizator;
  b) la lumină.
- Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție ale acidului bromhidric:
  a) la o alchenă simetrică;
  b) la o alchenă nesimetrică.
- În tabelul de mai jos sunt prezentate metodele generale de obținere a derivaților halogenați, folosind ca materii prime hidrocarburi; scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

Modelul moleculei de clorură de vinil.

Tipul reacției	Clasa de hidrocarburi	Agent de halogenare	Produșii de reacție
Substituția hidrogenului	R—H Ar—H Ar—CH_3	X_2 X_2 X_2	R—X Ar—H Ar—CH_2—X
Adiția la legături multiple	R—CH=CH_2 R—C≡CH C_6H_6	X_2 HX X_2 HX X_2	R—CHX—CH_2X R—CHX—CH_3 R—CX_2—CHX_2 R—CX_2—CH_3 $C_6H_6X_6$

Temperaturile de fierbere (°C) ale halogenoalcanilor

Halogeno-alcan	X		
	Cl	Br	I
CH_3—X	–23,7	4,5	45
C_2H_5—X	12,2	38,4	72,8
C_3H_7—X	46,5	71	102,5
$(CH_3)_2CH$—X	36,2	59,5	89,5

- Clorura de vinil, monomer utilizat în industria maselor plastice, este o substanță gazoasă (*p.f.* este –13,9°C).
- Densitatea derivaților halogenați este mai mare decât a apei și crește în ordinea: cloruri < bromuri < ioduri.

3.1.2. Proprietăți fizice

Proprietățile fizice ale compușilor halogenați depind de structura acestora.

Termenii inferiori ai compușilor halogenați saturați (derivați de la alcani și cicloalcani) sunt gaze la temperatura camerei, termenii mijlocii sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Compușii monohalogenați ai hidrocarburilor aromatice sunt lichizi, iar cei di- sau polihalogenați sunt solizi în majoritatea cazurilor.

Derivații halogenați au puncte de fierbere mai ridicate decât ale hidrocarburilor corespunzătoare.

De asemenea, densitățile lor sunt mai ridicate comparativ cu ale hidrocarburilor corespunzătoare; compușii halogenați fac parte din categoria produșilor organici cu densitățile cele mai mari.

Derivații halogenați sunt insolubili în apă, dar se dizolvă în solvenți organici (hidrocarburi, alcooli, eteri) și la rândul lor sunt buni solvenți pentru alte substanțe.

Experimentează și învață

➢ Verifică și compară solubilitatea bromului și a iodului în apă, în tetraclorură de carbon și în cloroform.

3.1.3. Proprietăți chimice

Comportarea chimică a derivaților halogenați este determinată de polarizarea care se produce în structura electronică a moleculei unei hidrocarburi saturate, prin introducerea unui atom de halogen.

Atomul de halogen are o electronegativitate considerabilă comparativ cu atomul de carbon de care se leagă; legătura carbon-halogen este polară (atomul de halogen atrage mai puternic perechea de electroni pusă în comun).

Derivații halogenați participă la două tipuri principale de reacții: de substituție și de eliminare.

Reacția de substituție

➢ *Hidroliza* este reacția dintre un compus halogenat și apă. Procesul se poate reprezenta astfel:

$$\underset{\text{derivat halogenat}}{R{-}X} + H{-}OH \rightarrow \underset{\text{alcool}}{R{-}OH} + HX$$

➢➢ *Hidroliza derivaților monohalogenați* are loc în mediu bazic și conduce la alcooli.

Exemplu:

$$\underset{\text{clorură de etil}}{CH_3{-}CH_2{-}Cl} + H{-}OH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{etanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} + NaCl$$

RETINE!

- Legătura carbon-halogen este polară.
- Electronegativitatea crește în grupa halogenilor: F > Cl > Br > I
- Reactivitatea (ușurința de a reacționa) compușilor halogenați crește în ordinea: RF << RCl < RBr < RI

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Compușii halogenați se pot clasifica în funcție de comportarea lor în reacția de hidroliză:

■ compuși halogenați cu reactivitate *normală;* reacționează cu apa la încălzire ușoară în prezența hidroxidului de sodiu (derivați de la alcani și cicloalcani):

$$R{-}CH_2{-}X + H{-}OH \xrightarrow{NaOH} R{-}CH_2{-}OH + NaX$$

■ compuși halogenați cu reactivitate *mărită;* reacționează foarte ușor la rece cu un exces mare de apă. La acești derivați atomul de halogen este legat în poziția alilică a unei duble legături sau în poziția benzilică a unui ciclu aromatic, $Ar{-}CH_2{-}X$:

$$\underset{\text{halogenură de alil}}{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}X} + HOH \rightarrow \underset{\text{alcool alilic}}{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}OH} + HX$$

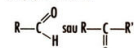
■ compușii halogenați cu reactivitate *redusă* se hidrolizează în condiții energice (atomul de halogen este legat de atomul de carbon al unei duble legături sau al unui nucleu aromatic):

$$\underset{\text{clorură de fenil}}{C_6H_5{-}Cl} + HOH \xrightarrow[\substack{350\ atm\\ 380°C}]{NaOH\ conc.} \underset{\text{fenol}}{C_6H_5{-}OH} + HCl$$

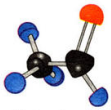
➢➢ Prin *hidroliza derivaților dihalogenați geminali* (la același atom de carbon) rezultă compuși carbonilici (compuși care conțin în moleculă grupa funcțională carbonil, $\rangle C{=}O$).

REȚINE!

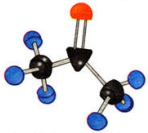
- Prin hidroliza compușilor monohalogenați se obțin alcooli, R—OH
- Prin hidroliza compușilor dihalogenați geminali se formează compuși carbonilici:



aldehidă cetonă



Modelul moleculei de etanal (aldehidă).



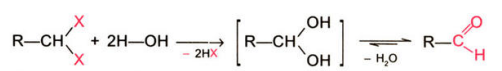
Modelul moleculei de acetonă (cetonă).

- Prin hidroliza compușilor trihalogenați geminali se formează acizi carboxilici:

Acid carboxilic.

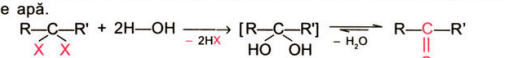
Modelul acidului acetic.

Modelul metilaminei.



derivat dihalogenat geminal la atom de C primar — aldehidă

Intermediar, se formează un alcool dihidroxilic geminal ce nu poate fi izolat și care se stabilizează prin eliminarea unei molecule de apă.

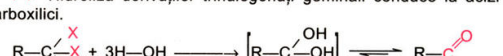


derivat dihalogenat geminal la atom de C secundar — cetonă

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

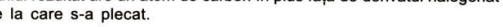
- Scrie ecuația reacției de hidroliză a diiodometanului.
- Scrie ecuația reacției de hidroliză a 2,2–dicloropropanului.
- Obține clorură de benziliden pornind de la toluen; scrie ecuația reacției de hidroliză corespunzătoare.

➢➢ *Hidroliza derivaților trihalogenați* geminali conduce la acizi carboxilici.



derivat trihalogenat geminal — acid carboxilic

➢ *Reacția cu cianuri alcaline* este o reacție cu lungire de catenă; nitrilul rezultat are un atom de carbon în plus față de derivatul halogenat de la care s-a plecat.



nitril

Exemplu:

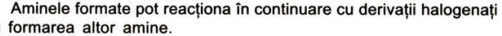
iodură de etil — cianură de potasiu — propionitril

➢ *Reacția cu amoniacul* conduce într-o primă etapă la formarea sărurilor cuaternare de amoniu, iar în etapa următoare la amine

clorură de metil — clorură de metilamoniu — metilamină (amină primară)

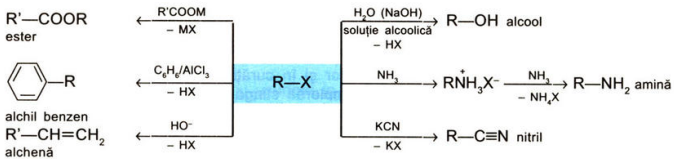
Aminele formate pot reacționa în continuare cu derivații halogenați cu formarea altor amine.

amină secundară



dimetilamină

Derivații halogenați sunt folosiți ca materie primă în sinteza multor substanțe organice. Schema de mai jos redă o serie de reacții de substituție prin care aceștia se transformă în alte clase de compuși organici.



VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

O reacție importantă a derivaților halogenați este reacția cu magneziul, care reprezintă unica metodă de a obține compuși organomagnezieni: RX + Mg → R—MgX

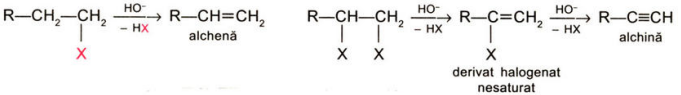
Reacția compușilor halogenați cu magneziu are loc în eter etilic anhidru.

Compușii organomagnezieni au fost descoperiți de chimistul francez Victor Grignard, laureat al premiului Nobel pentru chimie (1912).

Reacția de eliminare

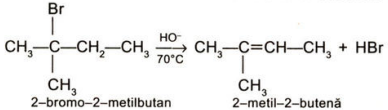
Reacția chimică care decurge cu formarea unei legături multiple, prin eliminarea intramoleculară din poziții vecine a unei grupe funcționale și a unui atom de hidrogen se numește *reacție de eliminare*.

Derivații halogenați dau ușor reacții de eliminare în mediu bazic, în urma cărora rezultă compuși cu legături multiple (alchene, derivați halogenați nesaturați sau alchine).

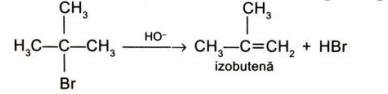


Reacția care decurge cu eliminare de hidracid se numește *dehidrohalogenare*.

Eliminarea este *regioselectivă*: hidracidul eliminat este format din atomul de halogen și un atom de hidrogen de la atomul de carbon învecinat cel mai substituit (regula lui Zaițev).



Cu cât derivatul halogenat este mai substituit la atomul de carbon ce poartă atomul de halogen cu atât reacția de eliminare se produce mai ușor: $RCH_2X < R_2CHX < R_3CX$.



Derivații halogenați alifatici (în special cei terțiari) se degradează în timp. Compușii cu iod își modifică culoarea la lumină, de aceea se păstrează în sticle de culoare închisă.

3.1.4. Utilizări

Marea reactivitate chimică a derivaților halogenați determină utilizarea lor într-o serie de sinteze industriale. Dintre aceștia, derivații clorurați sunt cei mai utilizați, datorită proprietăților lor și a costului scăzut.

Derivații clorurați lichizi sunt buni solvenți: tetraclorura de carbon (CCl_4) se utilizează în industria cauciucului, a grăsimilor, a rășinilor și în curățătoriile chimice; deoarece este o substanță necombustibilă se folosește la umplerea stingătoarelor de incendiu.

Derivații policlorurați se folosesc ca insecticide: hexaclorobutadiena ($Cl_2C{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$) se utilizează pentru combaterea paraziților viței de vie; un izomer al hexaclorociclohexanului (HCH), insecticid puternic, este cunoscut sub numele de „lindan".

Cloroformul ($CHCl_3$) este solvent pentru grăsimi, rășini și sulf. A fost primul compus organic utilizat ca narcotic (1848). Clorura de etil ($C_2H_5{-}Cl$), cunoscută sub numele de kelen, se folosește ca anestezic.

Până nu demult toate țările utilizau pe scară extinsă insecticidul D.D.T. ($Cl{-}C_6H_4{-}CH(CCl_3){-}C_6H_4{-}Cl$). La ora actuală, folosirea lui la fel ca și a altor insecticide organoclorice este limitată; datorită marii lor stabilități nu sunt biodegradabile. Insecticidele cu clor utilizate imprudent pot fi dăunătoare pentru insecte utile, animale și oameni.

Dintre *derivații bromurați,* bromometanul, CH_3Br, se utilizează ca insecticid fumigen, pentru a împiedica dezvoltarea unor insecte în sol și pentru a proteja culturile de tomate și cartofi.

Folosirea CH_3Br trebuie făcută cu precauție, deoarece este toxic pentru om (limita tolerată de CH_3Br în aer este de 0,002%).

Derivații fluorurați se deosebesc de ceilalți derivați halogenați atât prin metodele lor de obținere cât și prin proprietățile lor. Aceștia se obțin frecvent indirect din derivați clorurați și compuși anorganici ai fluorului.

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow \underset{\substack{\text{diclorodifluorometan}\\(\text{freon})}}{CF_2Cl_2} + 2HCl$$

Freonul este un gaz incolor, neinflamabil; a fost mult utilizat în instalații frigorifice.

Atenție!

Obținerea la scară industrială a compușilor cu clor și fluor (fluorocarburi) este atent controlată și diminuată în prezent, deoarece aceștia sunt considerați responsabili de distrugerea stratului de ozon atmosferic.

Ozonul absoarbe radiațiile ultraviolete de mare energie (200-300 nm) funcționând ca un filtru natural pentru acestea. Utilizarea necontrolată a freonilor a condus în ultimii 25 de ani la o scădere a stratului de ozon cu 3%, fapt concretizat printr-o riscantă încălzire a pământului.

Freonii sunt atât de stabili chimic, încât străbat troposfera și stratosfera, apoi, sub acțiunea razelor ultraviolete, se descompun în atomi liberi de halogeni. Atomii liberi formați distrug molecula de ozon cu formare de oxigen și eliberare de energie.

$$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{C}F_2Cl + Cl\bullet \xrightarrow{O_3} O_2 + ClO + \dot{C}F_2Cl \qquad ClO \rightarrow \dot{C}l + \dot{O}$$

Distrugerea stratului de ozon are efecte climaterice greu de evaluat în timp.

Tetrafluoretena este un gaz incolor, utilizat pentru obținerea unor polimeri prin reacții de polimerizare. Structura macromoleculei este filiformă, de tipul $-(CF_2{-}CF_2)_n-$, cu rezistență și stabilitate termică ridicată și cunoscută sub numele de *teflon*. Se folosește la obținerea vaselor de laborator, la acoperirea vaselor metalice menajere, a garniturilor robinetilor industriali.

Teflonul se descompune la temperaturi ridicate (peste 450°C) și la acțiunea unor agenți chimici, chiar până la fluor elementar.

Învață repetând

- Substanțele organice care conțin în moleculă grupa funcțională halogen se numesc compuși (derivați) halogenați.
- Prezența unui atom de halogen într-o moleculă determină perturbarea structurii electronice a acesteia, datorită caracterului electronegativ pronunțat al atomului de halogen. Legătura C—X este polarizată.
- Derivații halogenați participă cu ușurință la reacții de substituție și eliminare (în mediu bazic). Derivații halogenați nesaturați pot da reacții de adiție și polimerizare. De exemplu:

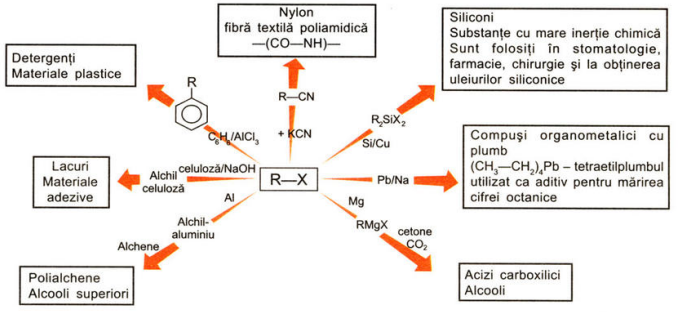
$CH_3—CH_3—Cl + HOH \rightarrow CH_3—CH_2—OH + HCl$ (reacție de substituție)

$CH_3—CH_2—Cl \xrightarrow{HO^-} CH_2=CH_2 + HCl$ (reacție de eliminare) dehidrohalogenare

$CH_2=CH + HCl \rightarrow CH_3—C—H$ (reacție de adiție, regula lui Markovnikov)

$n\ CH_2=CH \rightarrow -(CH_2—CH)-_n$ (reacție de polimerizare)

- * În reacție cu magneziul, compușii halogenați generează o clasă de compuși extrem de reactivi, cunoscuți sub numele de compuși organomagnezieni.



- Derivații halogenați lichizi cu clor sunt, în general, buni solvenți organici.
- Compușii halogenați sunt utilizați în domenii variate ale vieții, în industrie, în agricultură și în medicină.
- În utilizarea derivaților halogenați trebuie luate o serie de măsuri de precauție, deoarece în marea lor majoritate sunt agenți poluanți.

Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Care este denumirea următorului derivat halogenat: $C_6H_5—CH=CH—Cl$?
2. Ce tipuri de izomeri corespund compusului cu formula moleculară C_3H_5Cl?
3. Ce substanță rezultă prin hidroliza unui derivat monohalogenat saturat? Dar prin hidroliza unui derivat dihalogenat vicinal?
4. Care sunt compușii halogenați care pot participa la reacții de polimerizare?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Denumirea substanței $CH_3—CHCl—CH_3$ este ..... sau ..... .
2. La hidroliza 1,2–dicloropropanului se obține ..... .
3. Prin hidroliza unui derivat dihalogenat la un atom de carbon secundar rezultă .....
4. Obținerea etilbenzenului prin reacție Friedel-Crafts se face din ..... și ..... în prezența catalizatorului ..... .

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Formula clorurii de benziliden este $C_6H_5—CH_2Cl$.
2. Nitroclorobenzenul servește la obținerea unor coloranți și medicamente. Prin nitrarea clorobenzenului în prima fază se obține: *orto*– și *para*–clorobenzen.
3. Tratând 2–cloro–2–metilpropanul cu KOH la 50°C rezultă un amestec în părți egale de 2 metil–2–pentenă și 2–metil–1–pentenă.
4. Alcoolul benzilic se obține prin hidroliza clorurii de benziliden.

IV. Rezolvă.

1. Stabilește principalele produse de reacție în următoarele reacții:

a. $H_2C=CH—CH_2—CH_2Br \xrightarrow[t°C]{KOH\ conc}$

b. $H_2C=CH—CH_2—CH_2Br + HBr \rightarrow$

c. $+ (CH_3)_3CCl \xrightarrow{AlCl_3}$

d. $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[HO^-]{t°C}$

2. Identifică substanțele notate cu litere din următorul șir de reacții:

$HC\equiv CH + Na \xrightarrow{t°C} a + 1/2H_2$

$a +$ bromură de izopropil $\rightarrow b + NaBr$

$b + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} c$

$b + 2HBr \rightarrow d$

$d + 2H_2O \rightarrow c + 2HBr$

3. Modelează derivații halogenați izomeri, care corespund formulei moleculare C_4H_9Br.
4. Substanța organică A conține 85,71% C, 14,29% H și are densitatea față de azot 3,5. Prin oxidarea energică a substanței A se formează compușii B și C. Știind că un mol de substanță A adiționează doi atomi de brom, propune o structura posibilă pentru substanțele A, B și C, dacă substanța B conține un atom de carbon terțiar.

R. C_7H_{14}.

5. Folosind metanul ca unică sursă de materie primă organică obține următoarele substanțe:
a. propenă;
b. 2–hexină;
c. polistiren;
d. cauciuc butadiencloroprenic.

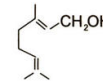
3.2. Compuși hidroxilici

Compușii hidroxilici sunt substanțele organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil, —OH.

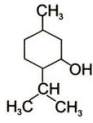
Teoretic, compușii hidroxilici pot fi considerați ca derivați ai hidrocarburilor, rezultați prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu *grupe hidroxil*.

Compușii hidroxilici se pot clasifica în funcție de natura radicalului hidrocarbonat în *alcooli* și *fenoli*.

Compuși hidroxilici	Natura radicalului hidrocarbonat	Atomul de carbon de care se leagă grupa OH	Exemple	Denumire
alcooli	alchil, cicloalchil	atom de carbon saturat	CH_3—OH	metanol
fenoli	aril	atomul de carbon aparține unui nucleu aromatic		fenol



Geraniolul, alcoolul care dă miros trandafirilor.



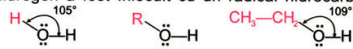
Mentolul, alcoolul prezent în uleiul de mentă.

3.2.1. Alcooli, R—OH

Alcoolii sunt compuși organici în care grupa funcțională —OH este legată de un atom de carbon saturat.

3.2.1.1. Clasificare. Nomenclatură. Izomerie

Alcoolii pot fi considerați ca derivați alchilați ai apei, în care un atom de hidrogen a fost înlocuit cu un radical hidrocarbonat.

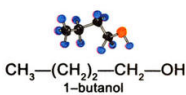


Clasificare

Alcoolii se pot clasifica în funcție de:

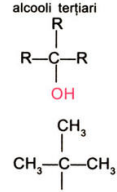
➢ *gradul de substituție* al atomului de carbon purtător al grupei funcționale:

alcooli primari



alcooli secundari

alcooli terțiari



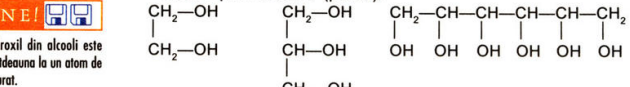
Amintește-ți!

- Prin adiția apei la alchine rezultă un *enol*.
- Enolii reprezintă forma tautomeră a aldehidelor sau cetonelor.

➢ numărul grupelor —OH:

– alcooli monohidroxilici, $CH_3—CH_2—OH$ etanol (alcool etilic);

– alcooli polihidroxilici (polioli):



alcool dihidroxilic (diol) etilenglicol — alcool trihidroxilic (triol) glicerol (glicerină) — alcool hexahidroxilic (hexol) hexitol

➢ *natura radicalului hidrocarbonat* de care se leagă grupa hidroxil:

– alcooli saturați, $CH_3—CH_2—OH$, alcool etilic;

– alcooli nesaturați, $CH_2=CH—CH_2—OH$, alcool alilic;

– alcooli aromatici, alcool benzilic.

REȚINE!

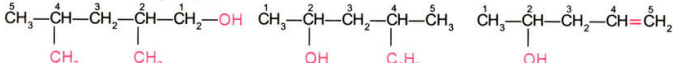
- Grupa hidroxil din alcooli este legată întotdeauna la un atom de carbon saturat.
- Grupele hidroxil în molecula unui poliol sunt legate la atomi de carbon diferiți.
- Numerotarea catenei hidrocarbonate a moleculei unui alcool se face astfel, încât atomul de carbon la care este legată grupa hidroxil să aibă cel mai mic indice.

Nomenclatură

Denumirea alcoolilor, conform normelor I.U.P.A.C., se formează astfel:

– se alege catena hidrocarbonată cea mai lungă, care conține grupa —OH; se denumește „alcan – *ol*";

– poziția grupei —OH se precizează prin cifra cea mai mică posibilă.



2,4–dimetil–1–pentanol — 4–fenil–2–pentanol — 4–penten–2–ol

REȚINE!

- *Eterii* sunt derivați funcționali ai compușilor hidroxilici care derivă formal din două molecule de alcool (fenol) prin eliminarea unei molecule de apă R—O—R'.

eter ciclic.

Uzual pentru denumirea alcoolilor se folosește cuvântul alcool urmat de numele radicalului hidrocarburii corespunzătoare și sufixul *-ic*: etanol (alcool etilic), terțbutanol (alcool terțbutilic).

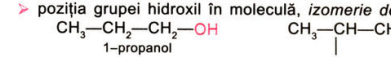
Alcoolii pot fi denumiți și folosind prefixul *hidroxi-* urmat de numele hidrocarburii corespunzătoare; pentru polioli se indică și pozițiile grupelor hidroxil: glicerina (1,2,3–trihidroxipropan), glicol (1,2–etandiol).

În acest caz grupa –OH se consideră un radical.

Izomerie

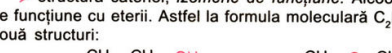
Izomeria alcoolilor este determinată de:

➢ poziția grupei hidroxil în moleculă, *izomerie de poziție:*



1–propanol, alcool propilic primar — 2–propanol (alcool propilic secundar)

➢ structura catenei, *izomerie de funcțiune*. Alcoolii sunt izomeri de funcțiune cu eterii. Astfel la formula moleculară C_2H_6O corespund două structuri:



alcool etilic — dimetileter

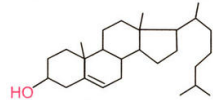
etanol

dimetileter

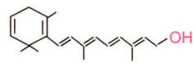
VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

Alcoolii sunt substanțe prezente în natură atât în regnul vegetal cât și în cel animal.

Numeroase plante conțin diferiți alcooli, cel mai adesea mirositori. În organismele animale se găsește colesterol, un alcool cu mai multe cicluri condensate. Vitamina A este și ea un alcool care se formează prin oxidarea carotenului.



colesterol



vitamina A

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Hidratarea alchenelor în prezența catalitică a acidului sulfuric conduce la alcooli; pornind de la propenă prepară 2–propanol.

3.2.1.2. Proprietăți fizice

La temperatura obișnuită, alcoolii sunt substanțe lichide sau solide. Termenii inferiori și medii ai seriei omoloage a monoalcoolilor saturați (C_1–C_{11}) sunt substanțe lichide, alcoolii superiori (C_{12},...) sunt solizi.

Față de hidrocarburile cu mase moleculare apropiate, alcoolii prezintă proprietăți fizice mult diferite.

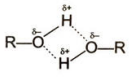
Alcoolii au densitatea mai mică decât a apei, dar mai mare decât a hidrocarburilor cu masă moleculară comparabilă și sunt mai solubili în apă decât acestea.

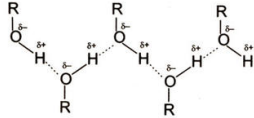
Punctele de fierbere ale alcoolilor sunt surprinzător de ridicate față de hidrocarburile corespunzătoare, dar și comparativ cu alți compuși funcționali cu același număr de atomi de carbon.

	p.f. (°C)
CH_3—CH_3 etan	– 88,5
CH_3—O—CH_3 dimetileter	– 24
CH_3—CH_2Cl cloroetan	13,1
CH_3—CH=O aldehidă acetică	20,8
CH_3—OH alcool metilic	63
CH_3—CH_2—OH alcool etilic	78,3

Valoarea ridicată a punctelor de fierbere ale alcoolilor este consecința existenței legăturilor intermoleculare, numite legături de hidrogen.

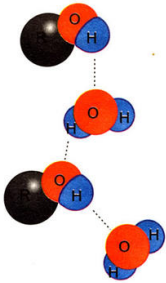
La alcooli, asociațiile pot fi sub formă de dimeri sau de polimeri.


dimer


polimer

Amintește-ți!

- Legăturile de hidrogen sunt interacții care se stabilesc între moleculele care conțin atomi de hidrogen legați de un element puternic electronegativ, cu volum mic (F, O, N).
- Prezența legăturilor de hidrogen determină și o creștere a viscozității, care este mai mare decât la lichidele neasociate.
- Toți compușii organici care posedă grupe OH (R—OH, alcool, Ar—OH fenol, R—C(=O)—OH, acid) se asociază prin legături de hidrogen: $(R—OH)_x$.
- În stare de vapori, legăturile de hidrogen se desfac.



Legături de hidrogen între molecule de alcool și molecule de apă.

Temperaturile de fierbere ale alcoolilor izomeri scad în ordinea:

alcool primar > alcool secundar > alcool terțiar
(cei mai asociați prin legături de H) (cei mai puțin asociați prin legături de H)

Primii termeni ai seriei alcoolilor monohidroxilici saturați sunt solubili în apă. Acest lucru se datorește stabilirii de legături de hidrogen între grupele OH de la moleculele de apă și alcool.

Solubilitatea scade o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

Ca și apa, alcoolii pot fi legați în rețeaua cristalină a unei săruri ca „alcool de cristalizare"; $CaCl_2 \cdot C_2H_5OH$, $CuSO_4 \cdot 5C_2H_5OH$.

Experimentează și învață

➢ Într-un cilindru gradat cu volumul de 100 mL introdu 52,3 mL alcool etilic absolut și 47,7 mL apă distilată. Vei observa că volumul amestecului celor două lichide nu este de 100 mL așa cum te-ai fi așteptat.

Contracția de volum este rezultatul formării unui număr mare de legături de hidrogen între moleculele de apă și alcool.

Ce efect termic ai constatat la dizolvarea alcoolului etilic în apă?

➢ Compară proprietățile fizice ale unui alcool monohidroxilic (etanol) cu ale unui alcool polihidroxilic (glicerină). Înregistrează datele într-un tabel.

Alcool	Stare de agregare	Culoare	Miros	Gust	Densitate	Solubilitate	
						apă	toluen
Etanol							
Glicerină							

3.2.1.3. Proprietăți chimice

REȚINE!

- Alcoolii, ca și apa, au caracter *amfoter*. Alcoolii au pH-ul apei și nu schimbă culoarea indicatorilor.
- Radicalul monovalent R—O—, provenit de la un alcool, R—OH, se numește alcoxil.

Alcoolii au proprietăți chimice comune determinate de prezența grupei hidroxil; totalitatea acestor proprietăți definește funcțiunea *alcool*.

Atomul de oxigen, puternic electronegativ, polarizează atât legătura C—O cât și legătura O—H.

Proprietățile chimice ale alcoolilor sunt determinate fie de scindarea legăturii O—H, fie de scindarea legăturii C—O.

În mediu bazic, atomul de hidrogen al grupei funcționale poate fi cedat ca proton (consecință a polarizării legăturii O—H). Alcoolii au un foarte slab *caracter acid*.

$$\underset{}{R—OH} + \underset{\text{bază}}{B^-} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ion alcoolat} \\ \text{(alcoxid)}}}{RO^-} + BH$$

În această reacție se scindează legătura O—H, fenomen care pune în evidență caracterul slab acid al alcoolilor.

Reacția cu metalele alcaline

Caracterul acid al alcoolilor se pune în evidență prin acțiunea directă a unui metal alcalin (Na sau K) asupra acestora, cu formare de alcoolați sau alcoxizi.

$$\underset{\text{alcool}}{ROH} + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{alcoolat de sodiu}\\(\text{alcoxid})}}{RO^-Na^+} + 1/2H_2$$

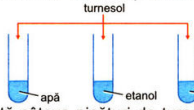
Alcoxizii sunt substanțe ionice, care în reacție cu apa refac alcoolul (cu excepția $CH_3O^-Na^+$):

$$RO^-Na^+ + H_2O \rightarrow ROH + NaOH$$

Această reacție pune în evidență caracterul mai slab acid al alcoolilor decât al apei. Ionul HO^- este o bază mai slabă decât ionul RO^- (cu excepția CH_3OH).

Experimentează și învață

➢ În trei eprubete introdu câte 2 mL de apă, alcool etilic și acid clorhidric.



Adaugă în fiecare eprubetă câteva picături de turnesol; stabilește caracterul acido-bazic al soluțiilor.

➢ Într-o eprubetă introdu 2–3 mL alcool etilic absolut și o bucățică mică de sodiu metalic proaspăt tăiat și uscat pe o hârtie de filtru. Efectuează experiența, ținând eprubeta într-un pahar cu apă rece. Gazul care se degajă la gura eprubetei poate fi aprins. Scrie ecuația reacției și verifică caracterul acido-bazic al soluției rămase în eprubetă cu ajutorul indicatorilor.

Reacția de eterificare

Reacția de eterificare este o reacție de eliminare a unei molecule de apă între două grupe hidroxilice.

$$CH_3—CH_2—OH + HO—CH_2—CH_3 \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4\,(H_3PO_4)} CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3 + H_2O$$

Reacția de eterificare poate avea loc și în prezența catalizatorului Al_2O_3.

Reacția de esterificare

Reacția alcoolilor cu acizi (anorganici sau organici) se numește reacție de esterificare.

Esterii sunt substanțe organice care iau naștere prin eliminarea unei molecule de apă între un alcool și un acid.

➢ *Reacția cu acizi anorganici.*

$$CH_3—CH_2—OH + HOSO_3H \rightleftharpoons \underset{\text{sulfat acid de etil}}{CH_3—CH_2—O—SO_3H} + H_2O$$

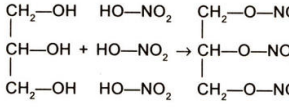
Temperatura nu trebuie să depășească 150°C.

Reacția de esterificare a alcoolilor cu număr mare de atomi de carbon (alcooli grași) se utilizează, în practică, pentru obținerea detergenților.

$$\underset{\text{alcool gras}}{CH_3(CH_2)_nCH_2—OH} + HOSO_3H \rightarrow \underset{\substack{\text{sulfat acid de alchil}\\\text{ester anorganic}}}{CH_3(CH_2)_nCH_2—OSO_3H} + H_2O$$

Dacă n = 10 – 16, procesul conduce la obținerea detergenților biodegradabili.

Glicerina, alcool polihidroxilic, se poate esterifica cu HNO_3 cu formarea trinitratului de glicerină, numit impropriu nitroglicerină.



trinitrat de glicerină

➢ *Reacția cu acizi carboxilici*, R—COOH.

acid carboxilic — ester organic

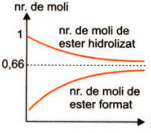
Exemplu: prin reacția dintre acidul acetic și alcoolul etilic se formează esterul etilic al acidului acetic, acetatul de etil.

$$C_2H_5—OH + CH_3—COOH \rightleftharpoons CH_3—COOC_2H_5 + H_2O$$

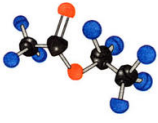
Reacția se desfășoară în prezența H_2SO_4, cu rol de catalizator. Dacă în reacția de esterificare se pornește de la 1 mol de acid și 1 mol de alcool ar trebui să rezulte 1 mol de ester și 1 mol de apă. În realitate, în amestec se formează 2/3 moli ester, 2/3 moli apă și rămân 1/3 moli acid și 1/3 moli apă; se stabilește un echilibru.

REȚINE!

- Esterificarea este o reacție de *acilare* a unui alcool, R—OH, și constă în înlocuirea atomului de hidrogen al grupei OH cu grupa acil, R—C(=O)—, cu formarea unui ester, R'—O—C(=O)—R.



Reacția de esterificare este o reacție reversibilă și limitată (din fiecare reactiv rămâne o cantitate nereacționată).



Modelul esterului acetat de etil.

- Reacția de deshidratare este o reacție de eliminare intramoleculară.
  În funcție de temperatură, poate decurge și ca o reacție de eliminare intermoleculară (eterificare).

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

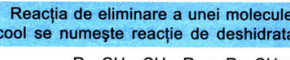
Experimentează și învață

➢ Într-o eprubetă introdu 2 cm^3 acid acetic concentrat; adaugă în porțiuni mici 2 cm^3 etanol și 0,5 cm^3 acid sulfuric concentrat. Încălzește eprubeta timp de 10–15 minute pe o baie de apă (70–80°C). După câteva minute se simte un miros plăcut, miros care indică formarea acetatului de etil (ester).

➢ Introdu într-o eprubetă 2 cm^3 acid formic concentrat, 2 cm^3 etanol și 1 cm^3 acid sulfuric concentrat. Execută aceleași operații ca în experiența anterioară. Notează observațiile făcute și scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc.

Reacția de deshidratare

Reacția de eliminare a unei molecule de apă din molecula unui alcool se numește reacție de deshidratare.



alcool — alchenă

Reacția este folosită ca metodă de obținere a alchenelor.
Exemplu:

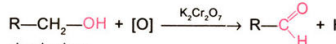
etanol — etenă

Procesul are loc la o temperatură de 170°C.

Reacția de oxidare

Alcoolii se oxidează în prezența agenților oxidanți, cu formarea unor produși de oxidare care depind atât de natura alcoolilor cât și de natura oxidanților utilizați. Se pot folosi: oxigenul, soluția de $K_2Cr_2O_7$ în mediu neutru sau acid, soluția de $KMnO_4$ în mediu acid.

➢ În prezența soluției de $K_2Cr_2O_7$, în mediu neutru sau bazic (baze organice), *alcoolii primari* se oxidează la aldehide.

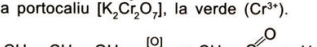


Exemplu:

Experimentează și învață

Introdu într-o eprubetă 2 cm^3 soluție dicromat de potasiu, 0,5 cm^3 alcool etilic și 1 cm^3 apă.

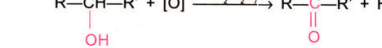
Încălzește amestecul cu atenție; vei constata schimbarea culorii soluției de la portocaliu ($[K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7]$, la verde ($Cr^{3+}$).



Aldehida acetică are miros specific de mere verzi.

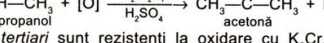
Alcoolii secundari sunt oxidați la cetone.

Exemplu:

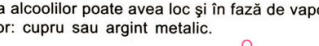


Alcoolii terțiari sunt rezistenți la oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu neutru și pot fi separați prin această reacție dintr-un amestec cu alcooli primari și secundari.

Oxidarea alcoolilor poate avea loc și în fază de vapori în prezența catalizatorilor: cupru sau argint metalic.

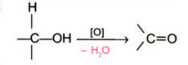


Un exemplu tipic este cel al transformării alcoolului etilic în aldehidă:



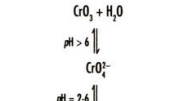
REȚINE!

- În reacția de oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu neutru, catena hidrocarbonată se conservă.
- Alcoolii primari și secundari se oxidează la compuși carbonilici:



- Substanțele care au un conținut mare de oxigen ce poate fi eliberat în timpul unor reacții chimice sunt agenți oxidanți: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

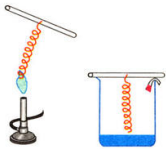


Cromul cu N.O. + 6 (culoare galben portocalie) se reduce în prezența unui alcool la Cr^{3+} (culoare verde). În mediu acid (funcție de valoarea *pH*-ului), $K_2Cr_2O_7$ trece în H_2CrO_4 (acid cromic).

Experimentează și învață

Într-un pahar Berzelius introdu 20 mL etanol și încălzește ușor paharul. Încălzește la roșu o sârmă spiralată de cupru în flacăra unui bec de gaz. Introdu firul incandescent de cupru în paharul cu alcool fără ca acesta să intre în lichid.

Observă fenomenul care are loc și scrie ecuația reacției chimice.



Dehidrogenarea alcoolului etilic.

➢ În prezența agenților oxidanți energici ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ în mediu de H_2SO_4), alcoolii primari se oxidează la acizi carboxilici, cu același număr de atomi de carbon.

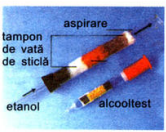
$$\underset{\text{alcool}}{R{-}CH_2{-}OH} + 2[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4\ (K_2Cr_2O_7)} \underset{\text{acid}}{R{-}COOH} + H_2O$$

Exemplu:

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} + 2[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} \underset{\text{acid acetic}}{CH_3{-}C(=O){-}OH} + H_2O$$

Această reacție stă la baza alcooltestului.

Bucățele mici de silice (SiO_2) sunt impregnate cu un amestec de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 concentrat. Culoarea lor este portocalie. Dacă peste această probă trec vapori de alcool etilic, culoarea se schimbă și devine verde (culoarea ionilor Cr^{3+}). Această reacție se folosește pentru testarea alcoolemiei conducătorilor auto.



Principiul funcționării alcooltestului.

În realitate reacția decurge în două etape. Într-o primă etapă se formează aldehida, produs ușor oxidabil, care se transformă în acid:

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{[O]} R{-}\underset{H}{\overset{O}{C}} \xrightarrow{[O]} R{-}\underset{OH}{\overset{O}{C}}$$

Experimentează și învață

Introdu într-o eprubetă 3 cm^3 soluție $KMnO_4$ diluată, 0,5 cm^3 alcool etilic, 2 cm^3 H_2SO_4 diluat și încălzește 1–2 minute până la fierbere. Vei observa decolorarea soluției violet de permanganat ($KMnO_4$), cu formare de ion Mn^{2+}, incolor.

Alcoolii secundari și terțiari prin oxidare energică formează compuși cu mase moleculare mai mici, ca urmare a ruperii legăturilor C—C.

$$\underset{\text{alcool secundar}}{R{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}R'} + 3[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \underset{\text{acizi carboxilici}}{R{-}COOH + R'{-}COOH}$$

Prin fermentarea sucurilor dulci din fructe se obține vinul. Oxidarea biochimică a vinului provoacă procesul de „oțetire".

➢ *Oxidarea biochimică.* Alcoolii inferiori se pot oxida cu ajutorul oxigenului din aer în prezența unor enzime generate de bacterii. Astfel, alcoolul etilic prezent în unele băuturi alcoolice se oxidează la acid acetic; procesul este cunoscut sub numele de fermentație acetică (oțetirea vinului).

$$\underset{\text{alcool etilic}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} + O_2 \xrightarrow[\text{(enzimă)}]{\text{alcooloxidază}} \underset{\text{acid acetic}}{CH_3{-}C(=O){-}OH} + H_2O$$

➢ *Arderea.* Alcoolii se aprind uşor şi ard cu o flacără albăstruie, cu degajare de căldură. Reacţia de ardere are loc cu distrugerea catenei şi formare de dioxid de carbon şi apă. Deoarece în timpul arderii se dezvoltă o cantitate mare de căldură, alcoolii inferiori pot fi folosiţi drept combustibili.

Arderea alcoolului etilic.

$$\underset{\text{alcool etilic}}{C_2H_5—OH} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + Q$$

3.2.1.4. Alcooli importanţi şi utilizările lor

Alcoolul metilic (metanolul, carbinolul), $CH_3—OH$

Industrial, metanolul se prepară pornind de la monoxid de carbon şi hidrogen, amestec numit „gaz de sinteză".

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[350°C,\ 250\ atm]{ZnO,\ Cr_2O_3} CH_3—OH$$

Cantităţi mari de metanol se obţin ca produs secundar la distilarea uscată a lemnului.

Alcoolul metilic este o substanţă lichidă, miscibilă cu apa în orice proporţie. Este unul dintre cele mai importante produse ale chimiei organice, fiind a patra substanţă organică produsă de industria chimică (cantitativ). Jumătate din producţia de metanol se foloseşte la obţinerea aldehidei formice.

Alcoolul metilic este folosit în industrie la fabricarea formaldehidei, a dizolvanţilor, în industria coloranţilor, ca intermediar la obţinerea de produse macromoleculare; este utilizat drept carburant în industria automobilelor şi a avioanelor.

Metanolul este o substanţă foarte toxică; inspirat sub formă de vapori sau consumat în cantităţi mici provoacă orbire, iar în cantităţi mari poate provoca moartea. Doza letală este de 0,15 g/kg corp (antidotul este alcoolul etilic).

Etanolul (alcoolul etilic), $CH_3—CH_2—OH$

Cea mai veche metodă de obţinere a alcoolului etilic (cunoscută din antichitate) constă în fermentarea sucurilor dulci din fructe, care conţin glucoză şi fructoză sau a unor produse naturale, care conţin amidon. Amidonul este o substanţă care se găseşte în fructe, seminţe, cartofi şi reprezintă o sursă potenţială de glucoză.

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+\ n\ H_2O} n\ \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{enzime}} 2n\ \underset{\text{etanol}}{C_2H_5—OH} + 2n\ CO_2$$

Industrial, etanolul se prepară din etenă:

$$H_2C=CH_2 + H_2O \xrightarrow[300°C\ ;\ 70\ atm]{H_2SO_4} CH_3—CH_2—OH$$

Etanolul este un lichid incolor, cu gust arzător, miscibil cu apa în orice proporţie.

Soluţiile apoase diluate de etanol se oxidează la acid acetic, în prezenţa bacteriilor. Pe lângă alcool este necesar să fie prezenţi în mediul de fermentare şi compuşi cu azot şi fosfor, care constituie hrana pentru bacterii. Oxidarea este catalizată de o enzimă, alcooloxidaza, care este prezentă în cultura de bacterii.

Alcoolul etilic pur nu poate fi separat de apă prin distilare.

Etanolul anhidru, numit alcool „absolut" se obţine prin încălzirea alcoolului industrial (95%) cu oxid de calciu.

Băuturile alcoolice se obțin din etanol diluat cu apă și apoi aromatizat. Farmacologic, etanolul este un sedativ general care introduce o depresie la nivelul sistemului nervos central. Aproximativ 95% din etanolul ingerat este metabolizat în ficat. Bogat în calorii, el nu are valoare nutritivă. Un adult metabolizează 10 mL alcool pe oră. În cantități mici, etanolul este stupefiant, în cantități mari este toxic. Concentrația letală (mortală) sangvină este 0,4%. Organizația Mondială a Sănătății (O.M.S.) plasează alcoolul etilic în categoria drogurilor.

Studii recente au arătat că femeile care consumă alcool (echivalentul a 6 cutii de bere pe zi) prezintă un risc considerabil de a transmite copilului lor așa-numitul „sindrom alcoolic fetal", care presupune riscul pentru copil de a fi retardat mintal.

Marele pericol pe care îl reprezintă consumul de alcool este acela că el intră direct în sânge. La scurt timp după consumarea lui, alcoolul ajunge la creier, prin intermediul sângelui („se urcă la cap").

Un consum zilnic de ~ 40 mL alcool duce la modificări fiziologice ale organismului și creează dependență.

Etanolul se folosește:
- la fabricarea băuturilor alcoolice;
- dizolvant pentru lacuri și vopsele;
- dezinfectant;
- în industria medicamentelor;
- în parfumerie;
- combustibil.

Conținutul în alcool al unor băuturi uzuale:

	vin	bere		whisky
Alcool, % volum	cca 10	4		cca 42
Volumul unui pahar normal	0,25 L	0,3 L	0,5 L	0,02 L
Conținutul în alcool pur al unui pahar	25 mL (20 g)	1,25 mL (10 g)	20 mL (16 g)	9 mL (7 g)

Glicerina, $H_2C(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$

Glicerina, alcool trihidroxilic (1,2,3–propantriol), este un lichid siropos, incolor, cu gust dulce. Este foarte solubilă în apă și alcool.

Glicerina este o componentă a grăsimilor, formă sub care se găsește în mari cantități în natură. Se obține fie din grăsimi, fie pe cale industrială, pornind de la propenă.

Esterul glicerinei cu acidul azotic, trinitratul de glicerină, numit impropriu nitroglicerină, este o substanță explozivă, din care se obține dinamita. 1 kg de nitroglicerină eliberează energie cât 0,15 L de benzină, dar această energie este eliberată într-un timp foarte scurt, ceea ce dezvoltă o forță enormă. Explozia se datorează unei oxidări intramoleculare a carbonului și hidrogenului din trinitratul de glicerină cu oxigenul din moleculă:

$$4\ \begin{matrix} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{matrix} \rightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$$

Nitroglicerina poate fi numită și „medicament exploziv"; ea este mica pastilă folosită la combaterea crizelor de angină pectorală, fiind un vasodilatator prompt și eficace.

Glicerina este utilizată:
- în cantități mari, în cosmetică;
- în industria explozivilor;
- la obținerea rășinilor pentru lacuri și vopsele;
- în industria farmaceutică.

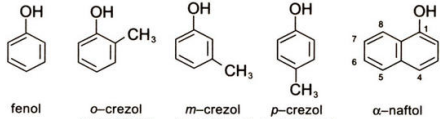
3.2.2 Fenoli, Ar—OH

Fenolii sunt compuşi organici în care grupa funcţională —OH este legată de un atom de carbon care aparţine unui ciclu aromatic.

3.2.2.1. Clasificare. Nomenclatură

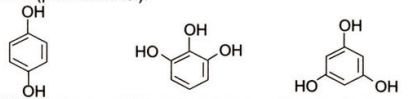
În funcţie de *numărul grupelor hidroxil* din moleculele fenolilor, aceştia se pot clasifica în:

– fenoli monohidroxilici:



fenol | *o*–crezol *o*–metilfenol | *m*–crezol *m*–metilfenol | *p*–crezol *p*–metilfenol | α–naftol

– fenoli di(polihidroxilici):



1,4–dihidroxibenzen hidrochinonă | 1,2,3–trihidroxibenzen pirogalol | 1,3,5–trihidroxibenzen floroglucină

3.2.2.2. Proprietăţi fizice

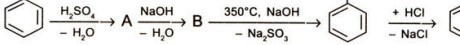
Aproape toţi fenolii sunt substanţe solide.

Datorită existenţei asociaţiilor intermoleculare, prin legături de hidrogen, fenolii au puncte de fierbere foarte ridicate.

Primii termeni ai seriei omoloage a fenolilor mononucleari sunt puţin solubili în apă, uşor solubili în alcooli şi eteri; au miros puternic, caracteristic.

Formulă	Denumire	*p.t.* (°C)	*p.f.* (°C)	Solubilitate în apă la 20°C, g/100 g apă
C_6H_5OH	fenol	43	182	9,3
$CH_3—C_6H_4—OH$	*o*–crezol	30	191	2,5
	p–crezol	35,5	201	2,3
$C_{10}H_7OH$	α–naftol	94	278	0,6

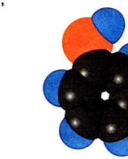
● Scrie ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare indicaţiilor din schemă:



Obţinerea fenolului prin această metodă se numeşte *topire alcalină*.

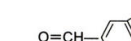
Producţia mondială de fenol depăşeşte cifra de 3 milioane tone/an.

Ar—OH aril—OH
Ph—OH fenil—OH

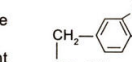


VREI SĂ ŞTII MAI MULT?

În natură, în numeroase plante există fenoli care, de obicei, au miros puternic, caracteristic.



vanilină



eugenol (ulei de cuişoare)

Distilarea huilei (500° - 1100°C) furnizează printre altele gudronul ce conţine hidrocarburi aromatice, fenoli, crezoli etc.

REZOLVĂ ŞI ÎNVAŢĂ!

3.2.2.3. Proprietățile chimice

Reacții determinate de prezența grupei funcționale OH

Ca și la alcooli cele două legături C—O și O—H sunt polarizate; atomul de oxigen al grupei —OH are două dublete de electroni libere. Influența reciprocă dintre nucleul benzenic și grupa funcțională determină atât creșterea acidității grupei —OH (comparativ cu alcoolii) cât și creșterea reactivității ciclului benzenic (comparativ cu benzenul nesubstituit).

La dizolvarea fenolului în apă are loc un proces de ionizare cu stabilirea sistemului în echilibru:

$$Ar—OH + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} ArO^- + H_3O^+$$

Echilibrul sistemului este deplasat ușor în sensul reacției 1, soluția având un caracter slab acid ($pH < 7$).

➢ *Caracterul slab acid al fenolilor* face posibilă reacția acestora atât cu metalele alcaline cât și cu hidroxizii alcalini:

$$\underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{fenoxid de sodiu}\\ \text{(fenolat de sodiu)}}}{C_6H_5—O^-Na^+} + 1/2\ H_2$$

$$\underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + NaOH \rightarrow \underset{\substack{\text{fenoxid de sodiu}\\ \text{(fenolat de sodiu)}}}{C_6H_5—O^-Na^+} + H_2O$$

Fenoxizii metalelor alcaline sunt săruri ale unor acizi slabi cu baze tari și hidrolizează în soluție apoasă, formând soluții cu caracter bazic.

Experimentează și învață

➢ Introdu într-o eprubetă 2-3 mL soluție apoasă de fenol. Stabilește caracterul soluției cu ajutorul indicatorilor.

Fenolii sunt acizi slabi, ei pot fi deplasați din sărurile lor de acizi anorganici sau organici mai tari decât aceștia.

$$\underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5O^-Na^+} + CO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + \underset{\substack{\text{carbonat}\\ \text{acid de sodiu}}}{NaHCO_3}$$

$$\underset{\text{acid acetic}}{C_6H_5O^-Na^+} + CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + \underset{\text{acetat de sodiu}}{CH_3—COONa}$$

➢ Într-o eprubetă introdu câteva cristale de fenol peste care adaugă 4-5 mL soluție NaOH. Vei observa că fenolul se dizolvă în soluția bazică. Peste soluția astfel obținută adaugă 2-3 mL soluție diluată de acid sulfuric. Observă fenomenul care are loc și scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

REȚINE!

- Proprietățile chimice ale fenolului sunt determinate de:
  - structura grupei funcționale —OH;
  - de prezența nucleului aromatic.
- Fenolii au caracter slab acid.
- Soluțiile apoase ale fenolilor acționează asupra indicatorilor, în timp ce soluțiile apoase ale alcoolilor au caracter practic neutru.
- Caracterul acid crește în ordinea: R—OH < H_2O < Ar—OH

Amintește-ți!

- Sărurile provenite din acizi slabi și baze tari hidrolizează cu formarea unor soluții cu caracter bazic.

VREI SĂ ȘTII MAI MULT?

- Coloranții caracteristice ale fenolilor cu $FeCl_3$:
  - α–naftol – violet închis;
  - crezoli – albastru;
  - β–naftol – verde.
- Într-o eprubetă introdu câteva cristale de fenol și adaugă câteva picături de soluție proaspăt preparată de clorură ferică ($FeCl_3$). Vei observa apariția unei colorații albastre-violet caracteristică.
- Reacția cu clorura ferică este o reacție specifică de recunoaștere a fenolilor.

Extindere

Reacții de eterificare și esterificare

Fenolii dau toate reacțiile determinate de scindarea legăturii O—H a grupei funcționale hidroxil.

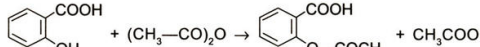
➢ *Reacția de eterificare* (alchilare) și *esterificare* (acilare) în cazul fenolilor decurge (indirect), prin intermediul fenoxizilor.

$$\underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{iodură de metil}}{CH_3I} \rightarrow \underset{\text{fenilmetileter (metoxibenzen) anisol}}{C_6H_5—O—CH_3} + NaI$$

Esterificarea fenolilor se realizează cu cloruri acide sau anhidride acide.

$$\underset{\text{clorură de acetil}}{C_6H_5ONa + CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl} \rightarrow \underset{\text{acetat de fenil}}{CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—C_6H_5} + NaCl$$

Reacția de acilare este folosită în industria medicamentelor la obținerea aspirinei:



acid *o*–hidroxibenzoic (salicilic) — anhidridă acetică — acid acetilsalicilic (aspirină)

Reacții determinate de prezența nucleului aromatic

În cazul fenolilor, ciclul benzenic prezintă ansamblul proprietăților chimice descrise în capitolul „arene".

Prezența grupei funcționale hidroxil, —OH, substituent de ordinul I favorizează reacțiile de substituție în etapa următoare și orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

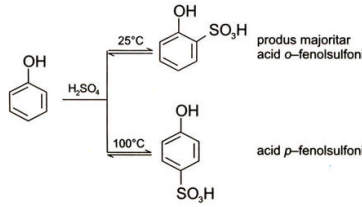
- Scrie ecuația reacției de bromurare a fenolului în trepte succesive până la obținerea derivatului trihalogenat, care se obține cu η = 100%.
- Scrie ecuațiile reacțiilor de alchilare ale fenolului cu clorura de metil (Friedel-Crafts).
- Scrie ecuația reacției de nitrare a fenolului.

➢ *Reacția de nitrare* a fenolului cu acid azotic diluat are loc la 20°C și se obține un amestec de *orto*– și *para*–nitrofenol.

Prin nitrare, în exces de acid azotic, se obține destul de ușor 2,4,6–trinitrofenolul, cunoscut și sub numele de acid picric, substanță cu caracter exploziv.

Produșii de sulfonare ai fenolului se folosesc în industria coloranților.

➢ *Reacția de sulfonare* se realizează cu *acid sulfuric concentrat* și se obțin acizi hidroxisulfonici.



Produșii de sulfonare ai fenolului se folosesc în industria coloranților.

Învață repetând

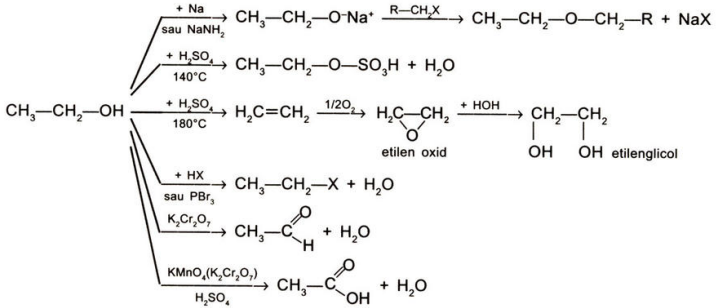
- Compușii hidroxilici (alcooli, fenoli) sunt substanțe organice care conțin în moleculă grupa funcțională monovalentă hidroxil, —OH.

R—OH (alcool) Ar–OH (fenol)

- Grupa —OH a compușilor hidroxilici are două caracteristici importante:
  - polarizarea celor două legături $\overset{\delta+}{\underset{|}{C}}—\overset{2\delta-}{\ddot{O}}—\overset{\delta+}{H}$ determinată de electronegativitatea atomului de oxigen;
  - prezența la atomul de oxigen a două dublete de electroni liberi.
- În funcție de condițiile de reacție, compușii hidroxilici pot reacționa în două moduri:
  - ruperea legăturii —O—H în următoarele reacții:
    - reacția alcoolilor cu metalele alcaline (alcoolii au caracter slab acid);
    - reacția fenolilor cu metalele alcaline și hidroxizii alcalini (fenolii au caracter acid mai pronunțat decât alcoolii);
    - reacția de eterificare;
    - reacția de esterificare;
    - reacția de recunoaștere a fenolilor cu $FeCl_3$;
  - ruperea legăturilor $>C—OH$:
    - reacția cu eliminare de apă intramolecular din molecula unui alcool;
    - reacții de substituție ale grupelor hidroxil caracteristice alcoolilor.

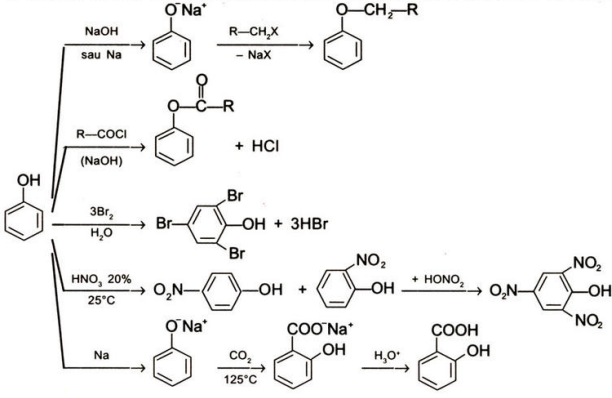
(Exemplu: $R—OH + NH_3 \rightarrow R—NH_2 + H_2O$)

- Un rezumat al celor mai importante reacții ale alcoolilor sunt redate în schema de mai jos, exemplificate pentru etanol:



- Pe lângă reacțiile caracteristice grupei —OH, fenolii dau reacții caracteristice nucleului aromatic.
- Grupa —OH este un substituent de ordinul I în fenol, activează nucleul aromatic și orientează substituția la nucleu în pozițiile *orto* și *para*.

- O schemă a celor mai importante reacții la care participă fenolul este redată mai jos:



Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Definește și clasifică compușii hidroxilici.
2. Ce proprietate se evidențiază în reacția unui alcool cu sodiu?
3. Cum se demonstrează, experimental, caracterul slab acid al unui alcool? Dar al unui fenol?
4. Ce este reacția de esterificare? Care legături se scindează în timpul acestei reacții?
5. Definește reacția de esterificare și precizează importanța acesteia.
6. Ce produși se obțin în reacția de oxidare blândă a unui alcool? Dar prin oxidare energică? Care este diferența dintre oxidarea blândă și oxidarea energică?

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau F (fals):

1. Solubilitatea alcoolilor în apă nu depinde de numărul atomilor de carbon din moleculă.
2. Moleculele de alcooli în fază gazoasă sunt neasociate.
3. Prin oxidarea în mediu bazic a 2–propanolului rezultă propanal.
4. Din reacția fenoxidului de sodiu cu un derivat monohalogenat rezultă un ester.
5. Crezolii sunt metilfenoli.
6. Fenolii au caracter acid mai puternic decât alcoolii.

III. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. 2–metil–2–butanolul este un alcool .....
2. Datorită prezenței grupei funcționale —OH, alcoolii au caracter ..... și pot ceda un ..... unei .....
3. La oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid, alcoolii primari formează ..... cei secundari ....., iar cei terțiari sunt .....
4. Alcoolii pot fi folosiți drept combustibil pentru că reacția de ..... este puternic .....

5. Trinitroglicerina este un ..... al glicerinei cu ..... şi are proprietăţi .....
6. Fenoxidul de sodiu se formează prin reacţia ..... atât cu ..... cât şi cu ....., deoarece caracterul ..... al fenolilor este mai ..... decât al alcoolilor.

IV. Scrie produşii de reacţie pentru următoarele cazuri:

1. 2-Butanol + HBr →
2. Propanol + Na →
3. Ciclohexanol $\xrightarrow[H_2SO_4]{180^\circ C}$
4. 2–Propanol + 2–propanol $\xrightarrow[140^\circ C]{H_2SO_4}$
5. Ciclopentanol + $CH_3COOH \xrightarrow{H^+}$
6. Etoxid de sodiu + fenol →
7. Fenol + NaOH (sol apoasă) →
8. Fenol + $Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$
9. Fenoxid de sodiu + clorură de acetil ——→
10. Fenol + iodură de metil $\xrightarrow{AlCl_3}$

V. Identifică substanţele notate cu litere. Scrie ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare.

$CH_3—C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} a$

$a + H_2 \xrightarrow{H_2} b$

$b + Na \rightarrow c + 1/2H_2$

$b + HCl \rightarrow d + NaCl$

$c + d \rightarrow e + NaCl$

$c + CH_3COCl \rightarrow f + NaCl$

$f + H_2O \rightarrow b + g$

VI. Folosind ca materie primă benzenul, scrie ecuaţiile reacţiilor prin care se pot obţine următoarele substanţe:

a) *para*–nitrofenol;
b) *meta*–crezol;
c) *para*–crezol

VII. Rezolvă.

1. 332 g amestec etanol şi propanol care se găsesc în raport molar 1 : 2 se oxidează cu o soluţie de $KMnO_4$ în mediu acid. Calculează volumul soluţiei de $KMnO_4$ 0,5 *M* necesar oxidării amestecului dat.
Care este volumul soluţiei KOH 2 *M* necesar neutralizării amestecului de acizi rezultaţi?
R. 9,6 L sol $KMnO_4$ 0,5 *M*; 3 L sol KOH 2 *M*.

2. 20 g dintr-o probă de alcool etilic reacţionează cu sodiul. În urma reacţiei se degajă 4,48 L H_2 (c.n.). Stabileşte concentraţia procentuală a alcoolului (se consideră că impurităţile din alcool nu reacţionează).
R. 92%.

3. Câţi litri de etenă se pot prepara din 40 g etanol 92%, dacă randamentul reacţiei este 70%?
R. 12,5 L etenă.

4. 18 g alcool dihidroxilic reacţionează cu potasiu metalic şi rezultă 4,48 L H_2 (c.n.). Stabileşte formula moleculară a alcoolului.
R. $C_4H_8(OH)_2$.

3.3. Compuși organici cu azot

Modelul moleculei de HNO_3.

Substanțele organice care conțin în moleculă atomi de azot sub forma grupelor funcționale: $—NO_2$ (nitro), NO (nitrozo), $—NH_2$ (amino) formează clasa compușilor organici cu azot. Acești compuși pot fi considerați formal ca derivați ai unor substanțe anorganice cu azot.

De exemplu, compușii care conțin în moleculă grupa $—NO_2$ provin de la acidul azotic $HO—NO_2$ și se numesc *nitroderivați*, $R—NO_2$, în timp ce compușii care derivă de la acidul azotos HO—NO se numesc *nitrozoderivați*, R—NO. Substanțele care derivă din amoniac (NH_3) se numesc amine, $R—NH_2$.

Modelul moleculei de NH_3.

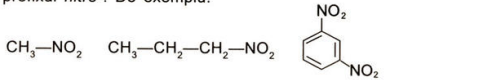
Extindere 3.3.1. Nitroderivați, $R—NO_2$

Compușii organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale nitro $—NO_2$ se numesc nitroderivați.

Modelul moleculei de $CH_3—NO_2$.

În nitroderivați, grupa nitro este legată de radicalul hidrocarbonat prin legătură C—N.

Denumirea nitroderivaților se formează prin precizarea locului și numărului grupelor funcționale grefate pe catena de bază la care se adaugă prefixul *nitro-*. De exemplu:



nitrometan 1–nitropropan (1,3–dinitro) *m*–dinitrobenzen

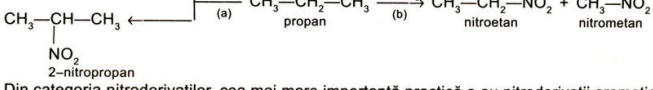
REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Clasifică nitroderivații în funcție de natura radicalului hidrocarbonat, de natura atomului de carbon la care se leagă grupa funcțională și în funcție de numărul grupărilor nitro. Exemplifică și denumește nitroderivații, conform clasificării făcute.

Metode de obținere

Cel mai important agent de nitrare este acidul azotic atât pentru hidrocarburile alifatice cât și pentru cele aromatice.

Nitrarea alcanilor se realizează cu HNO_3 diluat în faza gazoasă, la 400-450°C. Grupa nitro se poate lega în orice poziție a lanțului hidrocarbonat (a); concomitent are loc și o scindare a catenei (b). De exemplu, la nitrarea propanului se obțin:



Din categoria nitroderivaților, cea mai mare importanță practică o au nitroderivații aromatici. Aceștia se obțin prin nitrarea directă a arenelor cu amestec sulfonitric (acid azotic și acid sulfuric concentrat).

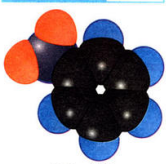
REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

- Scrie ecuațiile reacțiilor de nitrare ale următoarelor substanțe: toluen, fenol, naftalină, nitrobenzen.

REȚINE!

- Nitroderivații sunt compuși organici care conțin în moleculă legături C—N, în timp ce substanțele la care grupa nitro se leagă de radicalul hidrocarbonat prin intermediul unui atom de oxigen (C—O—NO_2) sunt *esteri anorganici* (azotați).

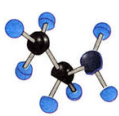
Amintește-ți!



$C_6H_5—NO_2$

- Grupa nitro fixată pe un nucleu aromatic, este un substituent de ordinul II.

- Reacția dintre fier și HCl este o reacție cu transfer de electroni (redox).



etilamină

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow[50-60°C]{H_2SO_4\ conc.} \underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5—NO_2} + H_2O$$

Proprietăți fizice

Nitroderivații sunt substanțe lichide sau solide, cu puncte de fierbere ridicate, insolubili în apă, solubili în solvenți organici. Nitrobenzenul are culoare galbenă și miros plăcut de migdale amare. Toți nitroderivații sunt substanțe toxice.

Proprietăți chimice

Proprietățile nitroderivaților sunt legate de prezența grupei nitro. Cea mai importantă proprietate a grupei nitro este reacția de reducere a acesteia la grupa amino.

$$Ar—NO_2 \xrightarrow{[H]} Ar—NH_2$$

Hidrogenul necesar reducerii nitroderivaților se obține frecvent din reacția acizilor cu metalele. Ca sisteme reducătoare se folosesc Zn + HCl sau Fe + HCl. Metoda se aplică în general pentru obținerea aminelor aromatice.

Exemplu:

$$\underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5—NO_2} \xrightarrow[Fe + HCl]{6H^+,\ 6e^-} \underset{\text{fenilamină}}{C_6H_5—NH_2} + 2H_2O$$

Utilizări

Nitroderivații aromatici sunt utilizați pentru obținerea aminelor și a coloranților. Compușii cu mai multe grupe NO_2 în moleculă au proprietăți explozive (trinitrotoluenul, trinitrofenolul).

3.3.2. Amine

3.3.2.1. Definiție. Nomenclatură. Structură

Aminele sunt substanțe organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale amino.

Aminele pot fi considerate ca derivați ai amoniacului, în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu radicali hidrocarbonați.

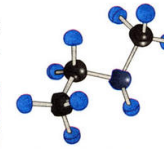
Substituția progresivă a celor trei atomi de hidrogen ai amoniacului generează cele trei clase de amine:

amoniac	amină primară	amină secundară	amină terțiară
$H—\ddot{N}—H$ $\vert$ H	$R—\ddot{N}—H$ $\vert$ H	$R—\ddot{N}—R'$ $\vert$ H	$R—\ddot{N}—R'$ $\vert$ R''

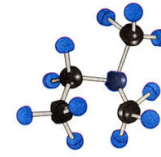
Radicalii hidrocarbonați R, R', R'' pot fi identici sau diferiți.

Aminele secundare, respectiv, terțiare pot fi considerate ca produși de substituție ai aminelor primare la atomul de azot (amina N, respectiv, N, N substituită).

Clasa aminei	Primară	Secundară	Terțiară
Formulă	$R—NH_2$	$R—NH—R'$	$R—\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle |}{N}}—R'$
Exemplu	$CH_3—CH_2—NH_2$ etilamina	$CH_3—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}—CH_2—CH_3$ N–metil,N–etilamină	$CH_3—\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}—CH_3$ N,N–dimetil, N–etilamină



N–dimetil–N–etilamină



N,N–dimetil,N–etilamină

Expresiile *primar, secundar, terțiar* au aici o altă semnificație decât la alcooli:

– la amine, acestea se referă la gradul de substituție al atomului de azot;

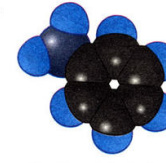
– la alcooli, termenii vizează atomul de carbon de care este legată grupa funcțională.

$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$

izopropilamină
amină primară

$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$

2–propanol
alcool secundar



Fenilamină (anilină).

Nomenclatură

Denumirea aminelor se realizează astfel:

– se precizează radicalul legat de grupa funcțională urmat de sufixul *–amină*.

Exemplu: $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$ propilamină

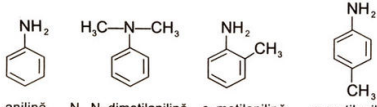
– se consideră grupa funcțională un substituent grefat pe o catenă de bază.

Exemplu: $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$ 2–aminopropan

– se precizează radicalii care înlocuiesc formal atomii de hidrogen din molecula de amoniac la care se adaugă sufixul *–amină*.

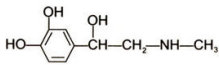
Exemplu: $CH_3—CH_2—NH—CH_3$ N–etil,N–metilamină

– aminele aromatice mononucleare sunt denumite, frecvent, ca derivați ai anilinei.

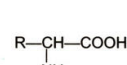


anilină | N, N–dimetilanilină | *o*–metilanilină | *p*–metilanilină

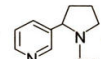
Aminele sunt substanțe des întâlnite în compuși naturali de origine animală și vegetală și joacă un rol important în mecanismele fundamentale ale vieții.



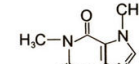
adrenalină
(hormon)



aminoacid
constituent
al proteinelor

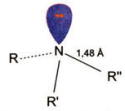


nicotină
(tutun)

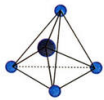


cafeină
(cafea, ceai)

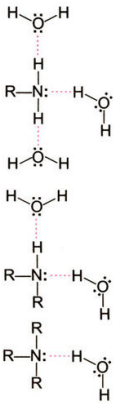
REȚINEȚI



Structura unei amine terțiare.



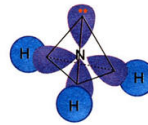
Structura tetraedrică a ionului amoniu, NH_4^+.

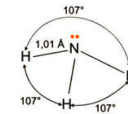


Formarea legăturilor de hidrogen la dizolvarea în apă a aminelor primare, secundare și terțiare.

Structură

■ Molecula amoniacului este, din punct de vedere al geometriei sale, o piramidă deformată, cu unghiuri de 107° (valoare apropiată de 109°28' caracteristică dispoziției tetraedrice a valențelor atomului de carbon).





În amine, ca și în amoniac, atomul de azot formează 3 legături σ cu hidrogenul sau cu carbonul și are o pereche de electroni neparticipanți care ocupă un alt orbital.

Existența dubletului de electroni liberi justifică bazicitatea aminelor.

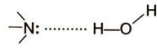
3.3.2.2. Proprietăți fizice

Aminele inferioare sunt gaze, cele mijlocii, lichide și cele superioare sunt solide.

Termenii inferiori au miros asemănător amoniacului, cei mijlocii au miros neplăcut de pește.

Amine	Formulă	*p.t.* (°C)	*p.f.* (°C)	Solubilitate în apă (g/100 mL, 25°C)
Amine primare				
metilamină	CH_3NH_2	– 94	– 6	f. solubilă
etilamină	$C_2H_5NH_2$	– 81	17	f. solubilă
propilamină	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	– 83	49	f. solubilă
anilină	$C_6H_5—NH_2$	– 6	184	f. puțin solubilă (3,7)
p–nitroanilină	p–$NO_2C_6H_4NH_2$	148	332	insolubilă
Amine secundare				
dimetilamină	$(CH_3)_2NH$	– 92	7	f. solubilă
Amine terțiare				
trimetilamină	$(CH_3)_3N$	– 117	2,9	f. solubilă

Aminele primare și secundare pot forma asociații prin punți de hidrogen atât între ele cât și cu moleculele de apă.



Existența legăturilor de hidrogen influențează mai ales volatilitatea aminelor. Cele terțiare pot forma legături de hidrogen numai cu moleculele de apă.

3.3.2.3. Proprietăți chimice

Bazicitatea

Aminele au proprietatea de a fixa un proton la perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot, formând soluții cu caracter bazic.

$$R-\ddot{N}H_2 + H-OH \rightleftharpoons [R-\overset{+}{N}H_3] + HO^-$$

ion alchilamoniu

Caracterul bazic al aminelor se evidențiază cu ajutorul indicatorilor sau prin acțiunea acizilor asupra aminelor.

Experimentează și învață

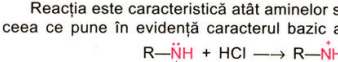
Introdu într-o eprubetă 2 mL soluție HCl și două-trei picături de soluție de metiloranj. Vei observa apariția unei colorații roșii. Adaugă în amestecul format câteva picături de anilină și vei constata modificarea *culorii* în galben, datorită caracterului bazic al soluției rezultate.

➢ *Reacția anilinei cu acizi minerali;* se obțin săruri cristalizate stabile:

$$C_6H_5-NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

clorură de fenilamoniu

Reacția este caracteristică atât aminelor secundare cât și terțiare, ceea ce pune în evidență caracterul bazic al acestora.



clorură de dialchilamoniu

Sărurile au structură ionică, sunt solide, cristalizate, solubile în apă.

O amină insolubilă în apă se dizolvă în mediu acid (metodă utilizată pentru extragerea unei amine dintr-un amestec).

Aminele, în general, sunt baze slabe și pot fi eliberate din sărurile lor de baze mai tari.

$$R_3\overset{+}{N}H] + HO^- \rightleftharpoons R_3N + H_2O$$

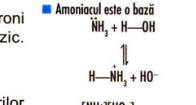
Comparativ cu amoniacul, aminele alifatice sunt baze mai tari, iar cele aromatice sunt baze mult mai slabe. Astfel, amoniacul reacționează cu clorhidratul de anilină, punând în libertate anilina.

$$C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]Cl^- + NH_3 \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + NH_4Cl$$

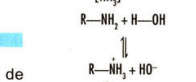
clorhidrat de anilină — anilină — clorură de amoniu

Amintește-ți!

■ Amoniacul este o bază



Conform teoriei Brönsted, aminele au caracter bazic; ele acceptă protoni.



REȚINE!

● Baza mai tare (NH_3; $R-NH_2$) eliberează baza mai slabă ($C_6H_5-NH_2$) dintr-o sare a sa.

Aminele alifatice sunt, în general, baze mai tari decât aminele aromatice, pe care le pot elibera din sărurile lor.

$$C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}H_3]Cl^- + R\text{—}NH_2 \rightarrow C_6H_5\text{—}NH_2 + R\text{—}\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

clorură de fenilamoniu — alchil amină — anilină — clorură de alchilamoniu

Reacția de alchilare

Reacția de alchilare este o proprietate comună tuturor aminelor, ea fiind legată de existența dubletului de electroni de la atomul de azot.

Schema generală a reacției este:

$$\ddot{N}H_3 + \overset{+\delta}{R}\text{—}\overset{-\delta}{X} \rightarrow R\text{—}\overset{+}{N}H_3]X^-$$

sare de alchilamoniu

Rezultatul reacției de alchilare (cunoscută sub numele de reacție Hoffmann) constă în transformarea unei amine primare în amină secundară, a unei amine secundare în amină terțiară și a aminelor terțiare în *săruri cuaternare de amoniu*. De exemplu:

$$CH_3\text{—}\ddot{N}H_2 + CH_3\text{—}I \rightarrow CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle +}{N}H_2}]I^-$$

metilamină — iodură de metil — iodură de dimetilamoniu

În exces de NH_3, se formează o amină secundară:

$$CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle +}{N}H_2}]I^- + NH_3 \rightarrow CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\ddot{N}H} + NH_4I$$

dimetilamina

În reacția de alchilare Hoffmann se obțin amestecuri de amine și săruri cuaternare de amoniu. În exces de amoniac, rezultă în proporție mai mare amina primară, iar în exces de derivat halogenat amina terțiară și sarea cuaternară de amoniu.

Reacția de alchilare poate fi folosită pentru obținerea aminelor cu radicali diferiți.

Alchilarea poate avea loc folosind ca agenți de alchilare și alcooli inferiori în fază de vapori, la temperaturi de aproximativ 300°C.

$$R\text{—}NH_2 + R'\text{—}OH \xrightarrow{H_3O^+} R\text{—}NH\text{—}R' + H_2O$$

amină primară — amină secundară

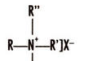
$$R\text{—}NH\text{—}R' + R''\text{—}OH \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle |}{R\text{—}N\text{—}R'}} + H_2O$$

amină terțiară

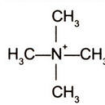
Reacția de acilare

Reacția de acilare este caracteristică aminelor primare și secundare și constă în înlocuirea unui atom de hidrogen din grupa funcțională amino cu un *radical acil* $R\text{—}\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}\text{—}$.

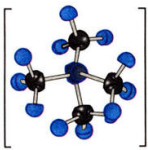
REȚINE!



sare cuaternară de amoniu



Iodură de tetrametilamoniu.



Ion tetrametilamoniu.

REZOLVĂ ȘI ÎNVAȚĂ!

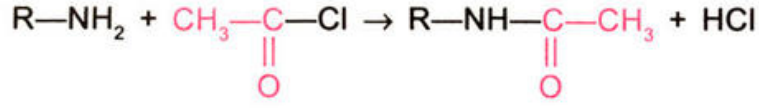
- Obține trimetilamină și iodură de tetrametilamoniu, având la dispoziție dimetilamină, amoniac și iodură de metil.
- Obține clorură de trimetilbenzilamoniu, folosind ca materii prime toluen, metan și orice reactiv anorganic necesar.

Amintește-ți!

- Reacția unui alcool cu amoniacul este o reacție de N–alchilare, în urma căreia se formează o amină:

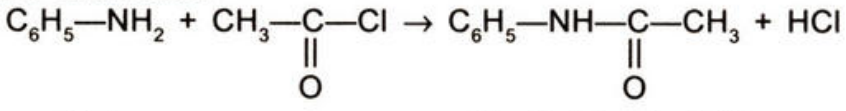
$$R\text{—}OH + NH_3 \rightarrow R\text{—}NH_2 + H_2O$$

Ca agenți de acilare se folosesc halogenurile acizilor, anhidridele acizilor sau esteri. Cei mai utilizați agenți de acilare sunt clorurile acide.



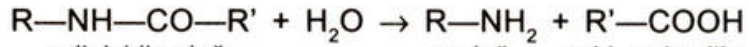
clorură de acetil acetilamină

Reacția de acilare este specifică atât aminelor alifatice cât şi aminelor aromatice.



anilină acetilanilină (acetanilidă)

Aminele acilate sunt amide substituite la atomul de azot. Prin hidroliza lor se regenerează amina şi acidul de proveniență (indiferent de agentul de acilare folosit).

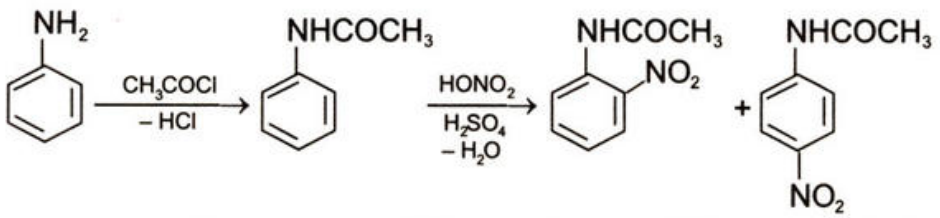


acilalchilamină amină acid carboxilic

Prin acilare, aminele îşi pierd bazicitatea.

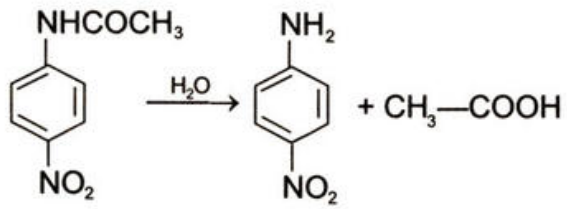
Aminele terțiare nu pot fi acilate şi în acest fel se pot separa de aminele primare şi secundare.

Acilarea este o metodă de protejare a grupei amino de agenții oxidanți ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3, Cl_2 etc.) față de care grupa amino este foarte sensibilă. Din această cauză, grupa NH_2 din anilină, care participă la diferite reacții cu agenți oxidanți se protejează în prealabil. Astfel, pentru nitrare, anilina se acilează cu clorură de acetil.



acetilanilina (acetanilidă) *o*–nitroacetanilidă *p*–nitroacetanilidă

Produşii de nitrare obținuți, în reacție cu apa, refac grupa amino (în mediu acid sau bazic).



p–nitroanilină acid acetic

Nitrarea anilinei conduce, în principal, la obținerea izomerului *para*, alături de care se formează cantități mici de izomer *orto*.

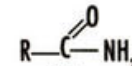
Aminele sunt utilizate în industria farmaceutică, ca intermediari în obținerea coloranților şi a unor materiale plastice.

REZOLVĂ ŞI ÎNVAȚĂ!

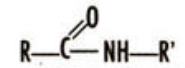
- Obține acidul *p*–aminobenzoic (vitamina H) folosind ca materii prime anilina, metanul şi orice substanță anorganică.

REȚINE!

- Ca agenți de acilare se folosesc acizi carboxilici, cloruri acide, anhidride, esteri.
- Prin reacția de acilare se obțin amide substituite la atomul de azot.



amidă



amidă N–substituită

- Anilina, în stare pură, este o substanță incoloră. În timp, se colorează în galben până la roşu-brun datorită produşilor de autooxidare.

Reacția de diazotare

Reacția prin care se introduce o grupă diazo, $-\overset{+}{N}\equiv N]$, în molecula unei amine se numește reacție de diazotare.

Procedeul general și cel mai răspândit de obținere a sărurilor de diazoniu constă în reacția aminelor aromatice primare cu acidul azotos, în soluție apoasă, în prezența unui acid mineral tare (HCl, H_2SO_4) sau a unui acid organic (CH_3COOH).

Agentul de diazotare, acidul azotos, este un acid instabil, și se prepară în stare liberă direct în mediul de reacție dintr-o sare a sa și un acid tare:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$\underset{\text{amină primară}}{Ar{-}NH_2} + HONO + HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de arildiazoniu}}{Ar{-}\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-} + 2H_2O$$

Sărurile de diazoniu sunt stabile până la 5°C, de aceea reacția de diazotare trebuie să se desfășoare la rece (0-5°C); nu sunt practic niciodată izolate în stare solidă, deoarece sunt instabile și explodează.

Reacția aminelor primare cu acidul azotos diferențiază aminele aromatice de cele alifatice. Aminele alifatice, în reacție cu HNO_2, formează alcool cu degajare de azot molecular.

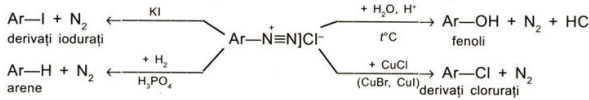
$$R{-}NH_2 + HONO \xrightarrow{HCl} R{-}OH + N_2 + H_2O$$

Obținerea sării de diazoniu a anilinei se realizează prin introducerea în picătură a unei soluții concentrate și rece (pentru răcirea soluțiilor se folosește gheață) de azotit de sodiu (1 mol) într-o soluție apoasă de anilină, care conține un exces de acid clorhidric (2,3 moli). Reacția este rapidă și se obțin soluții apoase ale sărurilor de diazoniu, substanțe ușor solubile în apă. Acestea sunt sărurile unor baze tari, comparabile cu sărurile cuaternare de amoniu, de unde provine și numele care se mai dă acestor substanțe, ca săruri de oniu.

$C_6H_5{-}\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$ – clorură de benzendiazoniu

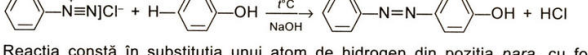
Reacțiile chimice ale sărurilor de diazoniu sunt determinate de existența grupei diazo în moleculă:

➢ *Reacția de înlocuire a grupei diazo* (cu eliminare de N_2):



Aceste reacții sunt utilizate pentru obținerea unor substanțe care nu se pot prepara prin reacție directă: compuși cu iod, fluor, fenoli.

➢ *Reacția cu conservare a grupei diazo* (fără eliminare de N_2). În această reacție, numită și *reacție de cuplare*, sărurile de diazoniu reacționează cu fenoli sau amine aromatice.



Reacția constă în substituția unui atom de hidrogen din poziția *para*, cu formarea de compuși azoici colorați.

Mulți dintre compușii azoici au proprietatea de a se fixa pe diferite materiale pe care le colorează. Coloranții azoici sunt o clasă de substanțe sintetice rezultate prin reacția de cuplare a unei sări de diazoniu cu diverși agenți de cuplare (amine, fenoli).

Coloranți

„Tot ce e viu aspiră către culoare" – Goethe

Privind în jurul nostru, observăm că unele corpuri sunt colorate, altele incolore, unele sunt transparente, altele opace.

Culoarea este proprietatea generală a corpurilor de a absorbi selectiv în spectrul vizibil, de a reține și reflecta în mod diferențiat cele șapte culori fundamentale ale luminii albe.

Se numește colorant un compus intens colorat care, într-o cantitate mică, este capabil să imprime culoarea sa altor compuși (fibre textile, piele, alimente).

În urma a numeroase cercetări, chimiștii au stabilit că anumite grupe de atomi fac ca substanțele să absoarbă selectiv lumina în regiunea vizibilă a spectrului și astfel să devină colorate.

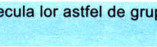
Grupele de atomi care determină culoarea unei substanțe se numesc *grupări cromofore* (aducătoare de culoare).

Acestea sunt, în general, următoarele:

gruparea care conține o legătură $\rangle C=C\langle$, gruparea carbonil $\rangle C=O$, gruparea azometin $\rangle C=N-$, gruparea azo $-N=N-$, gruparea nitrozo $-N=O$, gruparea nitro $-NO_2$ etc.

Substanțele care conțin în molecula lor astfel de grupări se numesc cromogeni (purtători de culoare).

Cromogenii sunt substanțe colorate, provenite din substanțe incolore, în care s-au introdus prin metode chimice grupări cromofore. Astfel, prin grefarea în benzen a cromoforului *azo*, acesta se transformă din substanță incoloră în substanță colorată – azobenzen.

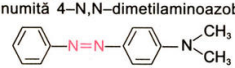


În general, intensitatea culorii corpurilor care conțin numai grupări cromofore este redusă. Acest fel de substanțe nu pot conferi în mod permanent culoarea lor altor corpuri (nu pot vopsi), fie datorită slabei intensități a culorii, fie din cauza lipsei de afinitate față de alte substanțe (de exemplu, față de fibrele textile).

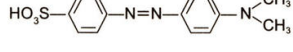
Cromogenii sunt substanțe colorate, dar nu și colorante. Pentru ca o substanță să poată deveni *colorant,* adică pentru ca ea să se poată fixa permanent pe diferite materiale, conferindu-le culoarea, este necesar ca în molecula ei să fie prezente, pe lângă grupele cromofore și un alt tip de grupări de atomi, denumite *auxocromi.*

Cele mai obișnuite grupări auxocrome sunt următoarele: gruparea amino $-NH_2$, gruparea hidroxil $-OH$, gruparea metilamino $-NHCH_3$, gruparea dimetilamino $-N(CH_3)_2$, gruparea fenilamino $-HNC_6H_5$ etc.

Acestea au rolul de a întări culoarea cromogenului și de a înlesni fixarea sa pe diferite materiale. Astfel, dacă în molecula azobenzenului se face o mică modificare, introducerea unei grupe auxocrome, ca, de exemplu, gruparea dimetilamino, se obține o nouă substanță colorată în portocaliu intens, numită 4–N,N–dimetilaminoazobenzen.



În molecula coloranților insolubili în apă se pot introduce grupări solubilizante atunci când produsele sunt destinate vopsirii fibrelor; dintre acestea, cele mai des întâlnite sunt gruparea sulfonică, —SO_3H, și gruparea carboxil, —COOH. Dacă în dimetilamino-azobenzen se introduce o grupare sulfonică se obține un colorant cu proprietăți bune de vopsire (metiloranj).



În general, un colorant are următoarea structură:
– o moleculă organică (fundamentală) incoloră;
– una sau mai multe grupări cromofore;
– una sau mai multe grupări auxocrome;
– una sau mai multe grupări solubilizante (dacă este cazul).

Coloranții se pot clasifica după originea lor, după structură și după modul de aplicare.

În funcție de originea lor, coloranții pot fi naturali sau sintetici.

Coloranții naturali se extrag din plante sau animale prin diferite procedee.

Încă din antichitate s-au folosit coloranți naturali pentru vopsirea fibrelor textile. Dintre aceștia se pot menționa: garanța, indigoul, orleanul, santalul, turnesolul. Purpura, colorantul cel mai căutat în Egiptul antic, a fost descoperită cu circa 1500 ani î.Hr., în corpul unor melci.

Obținerea coloranților naturali se realizează cu randamente mici și în nuanțe puține.

Coloranții sintetici se obțin pe cale chimică în laborator sau în industrie prin transformarea diferitelor materii prime naturale sau industriale. Primii coloranți sintetici cunoscuți au fost obținuți prin prelucrarea gudronului de cărbune.

Prezentăm mai jos sinteza a doi coloranți:

Galben de crom

Substanțe necesare: 2,5 g acid sulfanilic; 8,5 mL HCl concentrat; 80 mL H_2O; 1,5 g $NaNO_2$; 2,5 g acid salicilic; 3,5 g NaOH.

Modul de lucru. Introdu într-un pahar Berzelius 8,5 mL HCl și 37,5 mL H_2O peste care adaugă 2,5 g acid sulfanilic; încălzește ușor până la dizolvarea acidului sulfanilic.

Răcește amestecul format cu gheață până la 1-2°C, după care diazotează cu 1,5 g $NaNO_2$ în 5 mL H_2O. Soluția produsului diazotat se adaugă într-o soluție răcită la 0°C formată din 2,5 g acid salicilic și 3,5 g NaOH în 37,5 mL H_2O. Vei obține astfel un colorant galben.

Roșu para

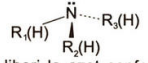
Substanțe necesare: 1,7 g *para*–nitroanilină; 4 mL HCl concentrat; 1 g azotit de sodiu; 1,8 g β–naftol.

Modul de lucru. Într-un pahar Berzelius de 250 mL, dizolvă 1,7 g *para*–nitroanilină în 4 mL soluție HCl concentrat și 4 mL H_2O. Dacă este necesar, încălzește ușor, după care răcește pe o baie de apă și gheață (0-5°C). Diazotează, picurând o soluție de 1 g $NaNO_2$ în 5 mL apă, sub agitare continuă. Sfârșitul diazotării se controlează cu hârtie iodoamidonată care se colorează în albastru. Soluția sării de diazoniu, după ce a stat 10 minute în amestec de apă cu gheață, o torni încet, sub agitare, peste o soluție răcită la 0°C, de 1,8 g β–naftol în 25 mL soluție NaOH 5 %. Lasă să stea în baia de gheață 25 minute, după care filtrează colorantul roșu obținut.

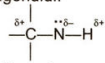
Băuturile și produsele alimentare conțin adesea coloranți. Utilizarea coloranților în industria alimentară este reglementată prin legi, deoarece unii dintre aceștia sunt toxici. Etichetele produselor trebuie să indice coloranții utilizați pentru care s-a stabilit un cod internațional.

Învață repetând

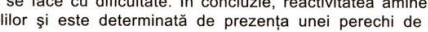
- Aminele se obțin teoretic prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula amoniacului cu radicali organici (alchil sau aril).
- Structura electronică a atomului de azot presupune existența unui dublet de electroni liberi, care se regăsește și în molecula amoniacului și a aminelor.
- Aminele au o structură tetraedrică, asemănătoare moleculei de amoniac.



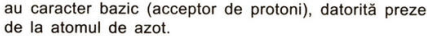
- Prezența dubletului de electroni liberi la azot conferă aminelor:
  – caracterul bazic;
  – proprietatea de a putea fi alchilate și acilate.
- În molecula aminelor cele două legături C—H și N—H sunt polarizate, atomul de azot fiind electronegativ. Polaritatea legăturilor C—N și N—H în aminele saturate este comparabilă cu a legăturilor C—O și O—H din alcooli, cu precizarea că electronegativitatea atomului de azot este mai mică decât a oxigenului.



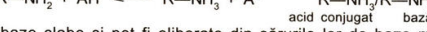
- Scindarea legăturii C—N se observă rar în comportarea chimică a aminelor, iar ruperea legăturii N—H se face cu dificultate. În concluzie, reactivitatea aminelor este mai mică decât a alcoolilor și este determinată de prezența unei perechi de electroni liberi la atomul de azot.
- Toate aminele au caracter bazic (acceptor de protoni), datorită prezenței dubletului de electroni liberi de la atomul de azot.



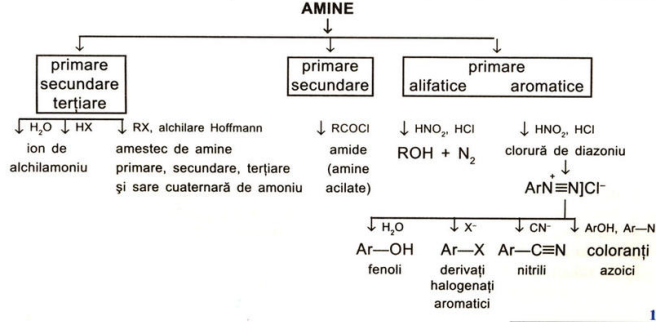
Aminele sunt baze slabe și pot fi eliberate din sărurile lor de baze mai tari.



În prezența bazelor foarte tari, aminele se comportă ca acizi slabi.



- Cele mai importante proprietăți chimice ale aminelor sunt rezumate în schema următoare:



Întrebări și exerciții

I. Ai citit atent lecția? Întrebări cu răspuns rapid.

1. Care sunt grupele funcționale care conțin azot?
2. Cum pot fi clasificate aminele?
3. În ce constă reacția de alchilare și ce utilizări are aceasta?
4. Ce substanțe rezultă prin reacția de acilare a unei amine?

II. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Denumirea compusului $CH_3\overset{+}{N}H_3I^-$ este...
2. Prin tratarea unei amine terțiare cu un compus halogenat se obține...
3. Materia primă cea mai importantă pentru obținerea anilinei este...
4. 2,4,6–trinitrotoluen se mai numește... și are proprietăți...
5. Grupa nitro este un substituent de ordinul ... atunci când se găsește pe un...

III. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Grupa amino poate fi introdusă în molecula metanului prin amonoxidare.
2. Reactivitatea grupei $—NH_2$ se datorează perechii de electroni neparticipanți de la azot.
3. Formulei moleculare $C_4H_{11}N$ îi corespund 5 amine secundare izomere.
4. Aminele terțiare au trei grupe amino în moleculă.
5. Acilarea unei amine servește la protejarea grupei funcționale.
6. Nitrobenzenul este o substanță lichidă, galbenă, cu miros de migdale amare și toxică.

IV. Care este produsul principal de reacție în următoarele transformări:

1. izopropil amina + CH_3Br →
2. amoniac + clorură de terțbutil →
3. trietilamina + CH_3CH_2I →
4. *p*–nitrotoluen $\xrightarrow{H_2/Ni}$
5. *o*–metilanilină $\xrightarrow{NaNO_2 + HCl}$
6. Dietilamină + clorură de benzoil →

7*. Clorura de benzendiazoniu + anilină →

8. $CH_3—CH_2—C\equiv N + 2H_2$ →

V. Realizează următoarele transformări (prin una sau mai multe etape):

de la

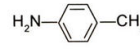
$C_6H_5—NH_2$

$CH_3—CH=CH_2$

la

$C_6H_5—CH_2—NH_2$

$H_3C—CH(CH_3)—CH_3$



VI. Rezolvă.

1. Se consideră amina terțiară $(CH_3)_3N$ în soluție apoasă. *p*H-ul este 11. Se cere:

a) ecuația reacției aminei cu apa;

b) cuplul acid-bază conjugată corespunzător aminei;

c) caracterul aminei pus în evidență în reacțiile de mai sus;

d) ecuația reacției aminei cu CH_3CH_2I și denumirea produsului rezultat;

e) expresia K_b și concentrația $[H_3O^+]$ din soluția inițială a aminei.

2. Având la dispoziție C_6H_6, CH_4 și orice substanță anorganică obține *p*–toluidină.

a) Ce masă de *p*–toluidină se obține dacă se folosesc 3,12 g benzen, iar randamentul global al reacțiilor este 75 %.

b) Ce volum de soluție HNO_3 2*M* se folosește în una dintre etapele secvențelor de reacție?

R. 3,21 *p*–toluidină, 0,02 L sol HNO_3.

Poluarea cu compuşi organici a aerului, a apei şi a solului

Omul, fiinţă raţională, are nevoie de o existenţă stabilă şi de un mediu favorabil vieţii, care să-i asigure posibilitatea dezvoltării intelectuale, morale şi sociale. Din nefericire, pentru progresul şi prosperitatea vieţii sale, omenirea a plătit de multe ori cu preţul sărăcirii şi poluării planetei.

Poluarea aerului reprezintă introducerea în atmosferă, direct sau indirect, de substanţe sau energie cu acţiune nocivă care pune în pericol sănătatea omului, afectează resursele biologice şi ecosistemele, deteriorează bunurile materiale şi alte utilităţi ale mediului înconjurător.

Sursele de poluare ale aerului sunt:

• *naturale*: aerosolii rezultaţi din procesele naturale de fermentaţie;

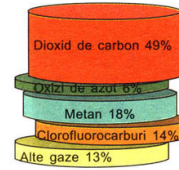
• *artificiale*: întreprinderile industriale (industria metalurgică, industria chimică organică şi anorganică, industria materialelor de construcţii, industria petrolului), centralele termice, mijloacele de transport, incineratoarele de reziduuri.

Principalele substanţe organice care poluează aerul sunt:

– compuşii organici volatili (benzină, eteri de petrol, benzen, acetonă, cloroform, esteri, fenoli);

– hidrocarburile saturate;

– poluanţii organici persistenţi (hidrocarburi aromatice policiclice, policlorodifenil, pentaclorofenol, lindan, D.D.T., freoni).



Contribuţia gazelor de seră la efectul de încălzire al atmosferei.

Poluarea apei reprezintă alterarea calităţilor ei fizice, chimice şi biologice şi este produsă direct sau indirect, în mod natural sau artificial, devenind improprie utilizării.

Apa este substanţa fără de care viaţa nu ar fi posibilă. În natură, apa se găseşte într-un circuit continuu, este o resursă care poate fi reînnoită. Deoarece apa este şi cel mai bun solvent cunoscut şi este utilizată în toate activităţile desfăşurate de om, sursele de poluare sunt foarte numeroase.

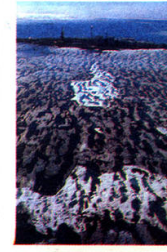
Gaze poluante în atmosferă.

Sursele de poluare ale apei sunt:

• *organizate*: apele reziduale comunale (lacuri, instituţii publice, spitale), apele reziduale industriale, apele reziduale agro-zootehnice;

• *neorganizate*: apele meteorice (ploaie sau zăpadă), reziduuri solide sau petroliere.

Poluarea cu reziduuri petroliere s-a accentuat o dată cu intensificarea exploatărilor de ţiţei, a transportului şi a înmagazinării acestuia. Substanţele petroliere ajunse în apă se menţin la suprafaţă sub forma unei pelicule, ceea ce contribuie la distrugerea fitoplanctonului.


Poluarea apei cu deşeuri petroliere.

Substanţele organice care poluează apele sunt:

– de origine naturală: ţiţei, hidraţi de carbon, biotoxine marine;

– de origine artificială din industria chimică organică şi petrochimică: hidrocarburi (benzen, eter de petrol, acetonă, cloroform, esteri, benzină), hidrocarburi halogenate (pesticide), detergenţi, substanţe aromatice (vopsele de anilină).

Detergenţii au devenit substanţe aproape indispensabile vieţii oamenilor şi totuşi aproape 75% dintre aceştia sunt poluanţi. Apele

poluate cu detergenţi sintetici formează o spumă abundentă şi au un miros şi un gust particular.

Poluarea solului înseamnă orice acţiune care produce dereglarea funcţionării normale a solului ca suport şi mediu de viaţă în cadrul diferitelor ecosisteme naturale sau create de om. Această dereglare se manifestă prin degradarea fizică, chimică sau biologică a solului sau prin modificarea unor caracteristici care reflectă deprecierea fertilităţii sale, respectiv, reducerea capacităţii bioproductive, atât din punct de vedere calitativ cât şi cantitativ.

Efectul substanţelor toxice asupra unei păduri.

Solul, component al biosferei, este un produs al interacţiunii dintre mediul biotic şi abiotic şi reprezintă o zonă specifică de concentrare a organismelor vii, a energiei acestora, a produselor metabolismului şi a descompunerilor.

Sursele de poluare ale solului sunt:

– ploile acide care conţin diferiţi oxizi de azot, sulf sau hidrogen sulfurat; provin din tehnologiile poluante de fabricare a diferitelor produse sau din alte industrii;

– apele uzate şi de răcire rezultate din procese tehnologice şi care sunt utilizate pentru irigare;

– nămolurile rezultate din purificarea apelor uzate cu conţinuturi ridicate în diferite substanţe poluante;

– produşii de biodegradare a deşeurilor de compuşi organici dispersate sau îngropate în sol.

Substanţele organice care poluează solul sunt:

– hidrocarburile petroliere: benzină, motorină, petrol brut;
– hidrocarburile grele: gudroane de huilă şi petrol;
– hidrocarburile halogenate alifatice: tricloretenă, tetracloretenă, cloroform, bromoform.

Poluarea solului şi a atmosferei prin arderea cărbunilor.

Multe ţări au elaborat în ultimul timp o nouă legislaţie menită să preîntâmpine poluarea şi să ocrotească mediul înconjurător.

În prezent, întreaga omenire, conştientizând imensul pericol pe care îl reprezintă poluarea, încearcă să oprească sau cel puţin să întârzie efectele deosebit de grave pe care le produce aşa-numitul „efect de seră".

Umanitatea speră ca astfel să poată asigura un trai sănătos următoarelor generaţii, să se dea o a doua şansă vieţii pe Pământ.

Test I

I. Notează în spațiul din stânga numerelor din coloana A litera care corespunde unei caracteristici a substanțelor date în coloana B.

A	B.
... 1. propan	a. conține 3 atomi de C primari
... 2. propenă	b. cu Na metalic formează un compus cu structură ionică
... 3. propină	c. se izomerizează în prezența $AlCl_3$
... 4. butan	d. prin oxidare energică formează numai CH_3COOH
... 5. 2–butenă	e. raportul de combinare C:H = 0,375
... 6. izobutan	f. este un monomer vinilic

II. Itemul următor se referă la caracteristicile hidrocarburilor: metan, etenă și acetilenă.

1. Completează căsuțele libere din următorul tabel, conform cerințelor date:

Caracteristica	metan	etenă	acetilenă
Formula moleculară			
Natura legăturilor chimice			
Volumul de O_2 necesar arderii a 0,5 moli			
Reacția de polimerizare			
Reacția cu Na metalic			

2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se realizează următoarele transformări:

a) metan → acetilenă → etenă;

b) etenă → acetilenă → cauciuc policloroprenic.

3. Propune o metodă prin care se poate separa un amestec al celor trei hidrocarburi.

III. 1. Identifică substanțele notate cu litere și condițiile în care se desfășoară următoarele reacții chimice. Scrie ecuațiile reacțiilor respective.

a) $2CH_4 \rightarrow a + 3\ b$

b) $a + b \rightarrow c$

c) $a + HCl \rightarrow d$

d) $n\,d \rightarrow -\left(CH_2-\underset{Cl}{CH}\right)_n-$

e) $3a \rightarrow e$

f) $e + c \xrightarrow{H^+} f$

g) $f + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} g + h$

2. Ce volum (c.n.) de substanță „a" reacționează cu 10,8 g HCN, dacă randamentul reacției este 80%?

R. 11,2 L.

IV. Alege răspunsul corect.

1. Hidrocarbura saturată cu M = 86, care prin monobromurare fotochimică formează patru izomeri, este:

a) *n*–hexan; b) 2,2–dimetilbutan; c) 2–metilpentan; d) 3–metilpentan; e) 2,3–dimetilbutan.

2. Prin clorurarea fotochimică a toluenului se formează:

a) *o*–clorotoluen; b) *p*–clorotoluen; c) clorură de benziliden; d) *m*–clorotoluen; e) hexaclorociclohexan.

3. Reacția prin care se deosebește o alchină cu triplă legătură marginală de alte hidrocarburi nesaturate este:

a) reacția cu bromul; b) reacția de oxidare; c) reacția cu reactivul Tollens; d) reacția de polimerizare; e) reacția de adiție a apei.

4. Masa de benzen care reacționează cu 12,7 g amestec sulfonitric cu 49,6% HNO_3 este:

a) 7 g; b) 10 g; c) 7,8 g; d) 15,6 g; e) 12 g.

5. Masa soluției de H_2SO_4 98%, necesară pentru a obține amestecul sulfonitric de la

itemul 4, dacă raportul molar $HNO_3 : H_2SO_4 = 2 : 1$, este:
a) 10 g; b) 5 g; c) 9,8 g; d) 9,5 g; e) 4,9 g.
6. Concentrația soluției de HNO_3 utilizată pentru a obține soluția de amestec sulfonitric de la itemul 4, este:
a) 63%; b) 50%; c) 55%; d) 20%; e) 81,81%.

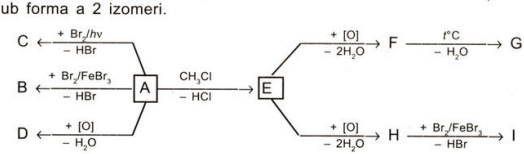
■ V. 1. Substanța A conține 94,11% C și are densitatea față de azot 3,64. Se cere:
a) formula moleculară a hidrocarburii A;
b) formula structurală a substanței A, știind că:
• reacționează cu o soluție amoniacală de Cu (I);
• adiționează ușor hidrogenul în raport molar A : H_2 = 1 : 2 cu formarea substanței B;
• prin fierbere cu o soluție acidulată de $KMnO_4$ formează compusul X cu formula moleculară $C_8H_6O_3$;
c) scrie ecuațiile reacțiilor chimice conform afirmațiilor de la itemul b);
d) metoda de obținere a substanței A, folosind ca materii prime metanul și orice substanță anorganică.
2. Substanțele A și X de la itemul 1 pot reacționa cu următoarele substanțe:
a) Br_2; b) HNO_3; c) CH_3Cl; d) H_2SO_4.
Scrie ecuațiile reacțiilor și precizează condițiile în care se desfășoară.

R. A – C_8H_6.

■ VI. Într-un combinat chimic se obțin 2000 L acetilenă din metan. Volumul de acetilenă se folosește astfel: 25% se întrebuințează pentru sudura autogenă, 896 L se folosesc pentru obținerea clorurii de vinil, iar 20% pentru obținerea acetaldehidei; restul se păstrează. Se cere:
a) volumul de CH_4, de puritate 90%, utilizat pentru obținerea acetilenei;
b) masa de policlorură de vinil obținută, dacă randamentul reacției de obținere este 75%;
c) masa de acetaldehidă obținută;
d) volumul de aer necesar pentru sudură (20% O_2).

R. a) 444,44 L CH_4; b) 1875 g; c) 785,71 g; d) 6250 L aer.

■ VII. Substanțele pe care le vei identifica în schema de mai jos au multiple întrebuințări. Determină aceste substanțe, știind că substanța A este o hidrocarbură aromatică cu un conținut de 8,69% H și are densitatea în raport cu aerul 3,183, iar substanțele E și B se prezintă sub forma a 2 izomeri.



Precizează tipul izomeriei substanțelor E și B și explică prin ce se diferențiază produșii de oxidare ai izomerilor substanței E.

Punctaj

Nr. item	I	II			III		IV						V		VI				VII	Oficiu
		1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	6	1	2	a	b	c	d		
Punctaj	6	4	5	5	7	3	2	2	2	3	4	5	12	4	3	3	3	3	14	10

Total 100 p

Test II

■ I. Notează în spațiul din stânga numerelor din coloana A litera care corespunde unei caracteristici a substanțelor date în coloana B.

A	B
... 1. 1,2–dicloroetan	a. colorează în roșu soluția de metiloranj
... 2. etanol	b. în reacția cu H_2 formează alcool metilic
... 3. formaldehidă	c. se folosește ca solvent
... 4. propanonă	d. prin eliminarea HCl formează acetilena
... 5. etilamină	e. în cantități mari este nociv organismului
... 6. fenol	f. are caracter bazic

■ II. Itemul următor se referă la caracteristicile compușilor cu funcțiuni simple: 1,1–dicloroetan, metanol, fenol, etilamină.

1. Completează căsuțele libere din următorul tabel, conform cerințelor date:

Caracteristica	1,1–dicloroetan	metanol	fenol	etilamină
Formula moleculară				
Natura legăturilor chimice				
Clasa de compuși în care se încadrează				
Reacționează cu HCl și formează				
Caracter acid/bazic				

2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se realizează următoarele transformări:

a) 1,1–dicloroetan → acetilenă → acetaldehidă;

b) etilamină → etanol → 1,1–dicloroetan.

3. Propune câte o metodă de identificare a fiecărui compus de la punctul 1.

■ III. 1. Identifică substanțele notate cu litere și precizează condițiile în care se desfășoară următoarele reacții chimice; scrie ecuațiile reacțiilor respective.

a) $A + HCl \rightarrow B$

b) $B \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} C \xrightarrow[KMnO_4/H^+]{[O]} 2D$

c) $B + H_2O \xrightarrow{NaOH} E + HCl$

d) $C + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} E$

e) $E + [O] \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 + H_2O$

f) $E + D \rightleftharpoons H + H_2O$

2. Știind că substanțele A și C sunt izomeri, determină tipul izomeriei celor două substanțe și importanța reacțiilor a) și b).

3. Calculează volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ 2 *M*, necesare oxidării a 2 moli de substanță E în mediu acid.

R. 0,333 L.

■ IV. Alege răspunsul corect.

1. Structura derivatului halogenat din care se obține un alcool terțiar cu cinci atomi de carbon în moleculă este:

a) 2–metil–2–cloropropan; b) 2–cloro–3–metilbutan; c) 2–cloro–2–metilbutan;

d) clorură de neopentil; e) clorură de *n*–pentil.

2. Ce volum de hidrogen se degajă în reacțiile a câte 4,6 g Na metalic cu cantități

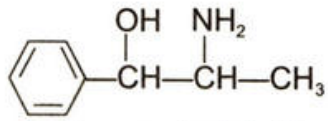
stoechiometrice de H_2O, etanol şi fenol?
a) 2,24 L, 4,48 L, 2,24 L; b) 4,48 L, 2,24 L, 1,12 L; c) 2,24 L, 2,24 L, 2,24 L;
d) 1,12 L, 2,24 L, 2,24 L; e) 2,24 L, 1,12 L, de 2,24 L.

3. Într-un laborator de chimie cu înălțimea de 3 m, lungimea de 10 m şi lățimea de 5 m se arde o substanță A obținută prin adiția apei la propenă. Ştiind că la o concentrație de 0,7% CO_2 în aer activitatea cerebrală încetează, calculează masa de substanță A arsă la care se atinge această concentrație.
a) 937,5 g; b) 973,5 g; c) 793,5 g; d) 739,5 g; e) 845,6 g.

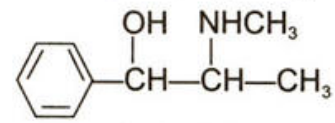
■ V. 1. Prin microanaliza unui compus organic X s-au obținut următoarele rezultate: 52,1% C; 13,1% H. Ştiind că substanța X în reacție cu sodiul metalic degajă un gaz care arde uşor, se cere:
a) formula moleculară a compusului X;
b) formulele structurale corespunzătoare compoziției date; selectează structura care corespunde proprietăților enunțate şi scrie ecuațiile reacțiilor chimice;
c) ştiind că substanța X poate fi folosită drept carburant, propune o metodă prin care aceasta se poate separa dintr-un amestec de hidrocarburi;
d) calculează masa de substanță X necesară pentru a decolora 0,2 L soluție $KMnO_4$ 1,5 *M* în mediu acid.

2. Substanța X este omologul inferior al substanței A de la itemul IV (3). Propune o metodă de transformare a substanței X în A şi scrie ecuațiile reacțiilor care ilustrează proprietățile prin care cele două substanțe se aseamănă şi cele prin care se deosebesc.

■ VI. 1. Cercetări recente au arătat că pseudoefedrina este un medicament care, utilizat în locul fenilpropanolaminei, este asimilat mai bine de organism şi nu provoacă somnolență.



fenilpropanolamină (A)

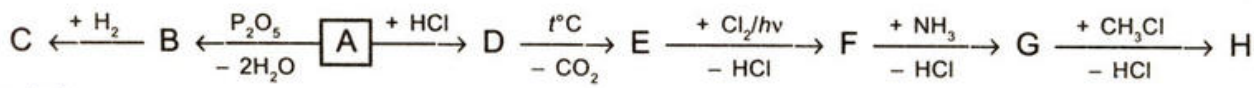


pseudoefedrină (B)

Presupunând că eşti directorul unui important laborator farmaceutic, compară cele două substanțe şi găseşte metoda prin care să transformi substanța A în substanța B cu ajutorul substanței Z. Scrie ecuațiile reacțiilor specifice grupelor funcționale din substanța A.
2. Calculează masa de substanță Z (compus clorurat) necesară pentru a realiza transformarea a 2 kg substanță A în B cu un randament $\eta = 85\%$.

R. 568 g.

■ VII. Substanța organică A cu compoziția procentuală: 39,50% C; 15,38% N; 9,89 H are densitatea în raport cu hidrogenul în stare de vapori 45,5.
a) Determină formula moleculară a substanței A.
b) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice conform schemei de mai jos, dacă substanța A este o sare de amoniu.
c) Compară proprietățile substanțelor C şi H, ştiind că acestea sunt izomeri de funcțiune.



Punctaj

Nr. item	I	II			III			IV			V		VI		VII			Oficiu
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	a	b	c	
Punctaj	6	4	5	5	5	2	3	4	4	7	10	5	10	5	5	5	5	10

Total 100 p

CHIMIE (C1) - Manual pentru clasa a 11-a

filiera teoretică / profil real / specializările: matematică-informatică, ştiinţe ale naturii;
filiera tehnologică / profil resurse naturale şi protecţia mediului / specializările: agricol, agromontan, chimie industrială, protecţia mediului, veterinar.

SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C1)
clasa a 9-a
LUMINIŢA VLĂDESCU
LINA CHIRU

CHIMIE (C1)
clasa a 9-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C2)
clasa a 9-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
LUMINIŢA VLĂDESCU
IRINEL BADEA
MARIA NISTOR

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
MARIUS ANDRUH
LINA CHIRU
LIA COJOCARU
MARIA IVANOV

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C2)
clasa a 10-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C3)
clasa a 10-a
ION BACIU
GEORGE LOLOIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C3)
clasa a 10-a
SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C3)
clasa a 10-a
PARASCHIVA ARSENE
CECILIA MARINESCU

CHIMIE (C1)
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C1)
clasa a 11-a
SORIN ROŞCA
IOSIF SCHIKETANZ

CHIMIE (C2)
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C3)
clasa a 10-a şi a 11-a
ION BACIU
GEORGE LOLOIU
DANIELA BOGDAN

PROBLEME
CHIMIE
clasa a 10-a
MARIUS ANDRUH
LINA CHIRU
LIA COJOCARU
MARIA IVANOV

PROBLEME
CHIMIE
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
TEODORA LOLOIU

ISBN 973-684-405-6
9789736844058